

ELLERY REGINA GARBELINI

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O LIGANTE SEMICARBAZONA-2-  
FORMILPIRIDINA: UM ESTUDO DE CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA MOLECULAR E  
PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.

CURITIBA

2012

ELLERY REGINA GARBELINI

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O LIGANTE SEMICARBAZONA-2-  
FORMILPIRIDINA: UM ESTUDO DE CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA MOLECULAR E  
PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do grau de Mestre em Química –  
Área de concentração: Química Inorgânica do  
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de  
Ciências Exatas, Departamento de Química da  
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA

2012

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação às pessoas que não permitiram que eu desistisse dela, e que sempre confiaram na conclusão deste trabalho: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, minha mãe Maria e meu marido Paulo.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pela excelente orientação desde a iniciação científica, pela paciência, incentivo, compreensão, dedicação e amizade, e por todo o aprendizado, que transcendeu o estudo e pesquisa em química. Agradeço especialmente pela confiança.

Às Prof<sup>as</sup> Dr<sup>as</sup>. Sueli Maria Drechsel e Giovana Gioppo Nunes pela participação na banca do exame de qualificação, pelas preciosas contribuições a este trabalho e pelo incentivo.

Ao Prof. Dr. Roberto Santana da Silva por ter aceitado participar da banca de defesa desta dissertação

Ao Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro por, além de ter aceitado participar da banca de defesa desta dissertação, toda a significativa contribuição a este trabalho através dos estudos de RPE realizados, pelas discussões sobre o comportamento estrutural dos compostos estudados e pela troca de conhecimentos. Mas mais do que por tudo isto, agradeço-lhe pela espontânea e sincera amizade desde as suas primeiras semanas na UFPR.

Aos demais professores da Química Inorgânica, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jaísa Fernandes Soares, Prof. Dr. Herbert Winnischofer, Prof. Dr. João Batista Marques Novo, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki, Prof. Dr. Flávio Matsumoto, pelas disciplinas ofertadas na graduação e no mestrado, e por todas as contribuições ao meu crescimento pessoal e científico.

Agradeço ao Prof. Dr. Henrique Toma, do IQ-USP, pelas análises elementares; aos Profs. Drs. Manfredo Hörner, Ernesto Schulz Lang e Davi Fernando Back, da UFSM, e Rafael Stieler, da UFFS, pelas análises cristalográficas; ao Prof. Dr. David Evans, do John Innes Centre - RU, pela contribuição através das análises e discussões sobre espectroscopia Mössbauer; ao Prof. Dr. Andersson Barison, pelas análises de RMN; à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliana Micaroni pelos préstimos do uso do potenciostato para realização das análises

de voltametria cíclica; ao Prof. Dr. Marcelo Müller-Santos pelas análises de espectrometria de massa.

Aos colegas mais antigos no grupo de pesquisa Fabiana, Leandro, Ângela, Heron e Vitor, pela ajuda nos primeiros passos dentro do laboratório e pela convivência amigável, que certamente contribuiu com o meu crescimento acadêmico.

Aos colegas do grupo para quem fui anciã, Elison, Rafael, Júlio, Diego, Franciele e Maria da Graça, com quem tive a oportunidade de conversar sobre os mais diversos assuntos, incluindo aqueles discutidos neste trabalho. E aos colegas que ingressam agora, Mayara e Alisson, desejo toda a sorte e autoconfiança necessárias nos primeiros momentos de aprendizagem.

Aos demais colegas e amigos de laboratório, pela ajuda nas análises, pelo empréstimo de materiais, pelas discussões produtivas e pelo companheirismo nos congressos, eventos científicos e durante o dia a dia de trabalho.

Aos amigos que fiz durante a graduação e pós, Karen Lize, Tozzi, Juliana, Henrique, João Paulo, Jonathan, Vinícius, Gabriel, Kheoma, Thaís, Franciele, Otávio, e aos outros que me abstive de listar aqui.

Agradeço especialmente à amiga Kelly Castro que, mesmo a milhares de quilômetros, contribuiu com a construção e conclusão deste trabalho de formas que ela talvez nem imagine.

Ao Procurador de Justiça Saint-Clair Honorato Santos pela oportunidade, confiança e total incentivo à conclusão e continuação deste trabalho, ainda que ele seja alheio aos seus interesses mais imediatos. Agradeço pelo crescimento pessoal e pela consciência política, social e ambiental exercitada diariamente, resultado da convivência muito rica com ele e com os colegas Paulo, Alberto, Luciane, Paula, Izabel, Ralph, Paulinha e Laura.

Ao Departamento de Química da UFPR, na figura dos servidores docentes e técnicos, pela cessão do espaço físico e pela oportunidade de cursar duas modalidades de graduação, não medindo esforços para que fossem o melhor possível; ao Programa de Pós-Graduação em Química, pelos esforços em melhorar as condições de trabalho para os

alunos e pela luta por mais recursos para a pesquisa; à Universidade Federal do Paraná pelas oportunidades oferecidas.

Agradeço à CAPES, ao CNPq e à Fundação Araucária pelos projetos de fomento aprovados para nosso grupo de pesquisa e pelas bolsas de Iniciação Científica e de mestrado.

Finalmente, mas de forma especial, agradeço à minha mãe Maria, para quem a minha educação foi sempre uma prioridade, e que nunca mediu esforços para que ela se desse com a maior qualidade possível, mesmo frente a adversidades de todas as naturezas. Agradeço também ao meu para sempre namorado Nítio pelo apoio incondicional e incentivo mais expressivo, principalmente nos momentos em que dormir no sofá parecia mais interessante que ler artigos e estudar. Amo vocês.

## SUMÁRIO

ABREVIATURAS UTILIZADAS .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iii
ÍNDICE DE TABELAS .....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1. Condições de atmosfera inerte.....	15
3.2. Reagentes.....	15
3.3. Instrumentação.....	16
3.4. Sínteses .....	17
3.4.1. Perclorato de hexa-aquocobre(II), $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ .....	17
3.4.2. Perclorato de hexa-aquoníquel(II), $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ .....	18
3.4.3. Perclorato de hexa-aquoferro(II) <sup>16</sup> , $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ .....	18
3.4.4. Cloreto de hexaaquoferro(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ .....	19
3.4.5. Ligante semicarbazona-2-formilpiridina, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (HSCpy).....	19
3.4.6. Perclorato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinamanganês(II) mono-hidratado, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	20
3.4.7. Perclorato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinaferro(II) mono-hidratado, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	20
3.4.8. Perclorato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinaníquel(II) mono-hidratado, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	21
3.4.9. Perclorato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II) mono-hidratado, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	21
3.4.10. Cloreto de cloro-semicarbazona-2-formilpiridinaferro(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ .....	21
3.4.11. Perclorato de <i>N,N',O</i> -semicarbazona-2-formilpiridina- <i>N,N'</i> -semicarbazona-2- formilpiridinacobre(II), $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N,N',O-HSCpy})(\text{N,N'-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$ .....	22

3.4.12. Sulfato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II) hexa-hidratado, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	22
3.4.13. Bis-( $\mu$ -sulfato-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II)), $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$ .....	23
3.4.14. Poli( $\mu$ -sulfatoaquo-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II)), $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$ .....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	25
4.1. Caracterização do ligante HSCpy .....	25
4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X de monocristal ....	25
4.1.2. Ressonância Magnética Nuclear .....	26
4.1.3. Espectroscopia eletrônica .....	27
4.2. Caracterização dos complexos mononucleares de manganês(II), ferro(II), níquel(II) e cobre(II) com fórmula mínima $[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	28
4.2.1. Condutimetria, espectroscopia vibracional e difratometria de raios X de monocristal .....	28
4.2.2. Difratometria de Raios X de monocristal .....	29
4.2.3. Espectroscopia eletrônica .....	32
4.2.4. Susceptibilidade magnética, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear e espectroscopia Mössbauer .....	34
4.3. Caracterização do complexo mononuclear $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ .....	42
4.3.1. Espectroscopia vibracional .....	42
4.3.2. Espectroscopia Mössbauer, susceptibilidade magnética e voltametria cíclica .....	43
4.3.3. Espectroscopia eletrônica .....	45
4.3.4. Espectroscopia de massa .....	46
4.3.5. Ensaio de reatividade em água .....	48
4.4. Caracterização do complexo mononuclear $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$ .....	50
4.4.1. Espectroscopia vibracional e condutimetria .....	50
4.4.2. Difratometria de raios X de monocristal e espectroscopia eletrônica .....	51
4.5. $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$ .....	59
4.5.1. Difratometria de raios X de monocristal .....	59
4.6. $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$ .....	60



4.6.1. Espectroscopia vibracional e difratometria de raios X de monocristal.....	61
4.6.2. Ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia eletrônica e o efeito Jahn-Teller dinâmico.....	62
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71
ANEXO I. Informações cristalográficas para o ligante HSCpy.....	74
Tabela AI1. Dados cristalinos e refinamento de estrutura para o ligante HSCpy.....	74
Tabela AI2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O.....	75
ANEXO II. Informações cristalográficas para o complexo [Mn(HSCpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH.....	76
Tabela AII1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura.....	76
Tabela AII2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>8</sub> O <sub>11</sub> . ....	76
ANEXO III. Informações cristalográficas para o complexo [Fe(HSCpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O .....	80
Tabela AIII1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura.....	80
Tabela AIII2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>11</sub> . ....	81
ANEXO IV. Informações cristalográficas para o complexo [Ni(HSCpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O .....	84
Tabela AIV1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura .....	84
Tabela AIV2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> NiO <sub>11</sub> .....	85
ANEXO V. Informações cristalográficas para o complexo [Cu(HSCpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O .....	88
Tabela AV1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura .....	88
Tabela AV2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> CuO <sub>11</sub> . ....	89
ANEXO VI. Informações cristalográficas para o complexo [Cu(HSCpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . ....	92
Tabela AVI1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura .....	92
Tabela AVI2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>10</sub> . ....	92
ANEXO VII. Informações cristalográficas para o complexo [{Cu <sup>II</sup> (HSCpy)(μ-SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> }].....	95
Tabela AVII1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura.....	95
Tabela AVII2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> . ....	95
ANEXO VIII. Informações cristalográficas para o complexo [{Cu <sup>II</sup> (HSCpy)(H <sub>2</sub> O)(μ-SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>∞</sub> . ....	99

Tabela AVIII1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura .....	99
Tabela AVIII2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C7 H14 Cu N4 O8 S.....	100
ANEXO IX. Produção científica .....	102

**ABREVIATURAS UTILIZADAS**

dieno - tetra-azaciclotetradecadieno

DMSO - Dimetilssulfóxido

dohpn - 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonamonoxima)

HSCpy – 2- formilpiridina-semicarbazona

HTSCpy – 2-formilpiridinatiosemicarbazona

meso - meso-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetra-azaciclotetradecano

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica

salen - N,N'- etilenobis(salicilimina)

tidf - tetraiminodifenólico-25,26-dihidroxi-11,23-dimetil-3,7,15,19-tetraiminotriciclo-

[19,3,1,1]hexacosa,1(25),2-7,9(26),10,12,14,19,21,23-decaeno

TMS - Tetrametilsilano

UV-Vis – Espectroscopia da região do ultravioleta-vísivel

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Mecanismo de reação da condensação nucleofílica para obtenção de Bases de Schiff.....	1
<b>Esquema 2.</b> Monômeros complexos de Mn <sup>III</sup> contendo as Bases de Schiff derivadas das condensações entre etilenodiamina ou propilenodiamina e 2,5-di-hidroxitereftalaldeído, cujos polímeros foram utilizados como modelos funcionais da catalase por Krishnan <sup>5</sup> .....	2
<b>Esquema 3.</b> Reações de síntese de nitrosaminas.....	3
<b>Esquema 4.</b> Combinações diversas obtidas a partir de uma diamina e de um dialdeído hipotéticos <sup>4</sup> .....	4
<b>Esquema 5.</b> Reação de obtenção do ligante salen.....	5
<b>Esquema 6.</b> Reação de conversão do 2,6-ditercbutil-fenol em 2,6-ditercbutil-p-benzoquinona. ....	5
<b>Esquema 7.</b> Catalisadores de Jacobsen (esquerda) e Katsuki.....	6
<b>Esquema 8.</b> Ligantes macrocíclicos dohpnp e tidf obtidos a partir da condensação de Schiff, estudados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.....	7
<b>Esquema 9.</b> Esquema de síntese do ligante macrocíclico dohpnp.....	8
<b>Esquema 10.</b> Esquemas de síntese do ligante tidf.....	9
<b>Esquema 11.</b> Etapa final da rota sintética do ligante meso. ....	10
<b>Esquema 12.</b> Bases de Schiff a base de semicarbazona e tiossemicarbazona de interesse. ....	11
<b>Esquema 13.</b> Representação dos equilíbrios tautomérico e ácido-base do ligante HSCpy. ....	12
<b>Esquema 14.</b> Reação de síntese do ligante HSCpy. ....	19
<b>Esquema 15.</b> Átomos do ligante HSCpy correspondentes à numeração da Tabela 1.....	27
<b>Esquema 16.</b> Diagrama de energia dos orbitais d de um metal ao sofrer efeito Jahn-Teller. À esquerda, achatamento das ligações ao longo do eixo z e à direita, alongamento. ....	54
<b>Esquema 17.</b> Diagrama de níveis de energia dos orbitais do centro metálico para complexos pentacoordenados de cobre(II), conforme mudanças entre as geometrias bipirâmidal de base trigonal e pirâmidal de base tetragonal.....	55
<b>Esquema 18.</b> Diagrama qualitativo de energia dos orbitais d do metal em função do aumento da distorção tetragonal e variação da energia de estabilização de Jahn-Teller (E <sub>JT</sub> ). ....	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Metalohelicato sintetizado por Fenton e colaboradores. Etapas de síntese template e transmetalção. <sup>7</sup> .....	3
<b>Figura 2.</b> Estrutura cristalina do cluster $[(\text{H}_2\text{O})(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu_3\text{NC})]_6\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+}$ (salen = salicilaldeídoetilenodiamina). .....	6
<b>Figura 3.</b> Estrutura cristalográfica do complexo $[\{\text{Cu}(\text{dohpn})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]$ . .....	8
<b>Figura 4.</b> Configuração do complexo $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})\}_3\{\mu\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\}_2]$ otimizada por cálculos de mecânica molecular. ....	10
<b>Figura 5.</b> Estrutura do complexo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HISCpy})_2\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2]$ . ....	13
<b>Figura 6.</b> Espectro vibracional do ligante HSCpy em pastilha de KBr. ....	25
<b>Figura 7.</b> Estrutura cristalina do ligante HSCpy. ....	26
<b>Figura 8.</b> Espectro eletrônico do ligante HSCpy em solução metanólica. ....	28
<b>Figura 9.</b> Representações estruturais dos elipsóides térmicos (50% de probabilidade) para os complexos $[\text{M}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{solv}$ ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ; solv = $\text{H}_2\text{O}$ (para $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ), etanol (para $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$ )). Os contraíons e solventes de cristalização foram omitidos para facilitar a visualização. ....	30
<b>Figura 10.</b> Espectros eletrônicos dos complexos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ registrados em metanol. $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{\text{II}}$ (a), $\text{Fe}^{\text{II}}$ (b), $\text{Ni}^{\text{II}}$ (c) e $\text{Cu}^{\text{II}}$ (d). ....	33
<b>Figura 11.</b> Espectros de RPE experimental e simulado (linha pontilhada) para o complexo $[\text{Mn}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução metanólica congelada a 77 K. ....	35
<b>Figura 12.</b> Espectros de RPE experimentais obtidos para o complexo $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no estado sólido a 110 K (esquerda) e 320 K. ....	36
<b>Figura 13.</b> Valores de g obtidos através dos espectros de RPE experimentais obtidos para o complexo $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no estado sólido com temperatura variando de 110 K (esquerda) a 320 K. ....	36
<b>Figura 14.</b> Espectros de RPE experimental e simulado para o complexo $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução metanólica congelada a 77 K. ....	37
<b>Figura 15.</b> Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ registrado a 80 K. ....	40

<b>Figura 16.</b> Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vs. EPH, em solução aquosa contendo $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito. ....	41
<b>Figura 17.</b> Espectro Mössbauer obtido para o complexo $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ no estado sólido a 80 K. ....	43
<b>Figura 18.</b> Espectro Mössbauer obtido para o complexo $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ em solução metanólica congelada, a 80 K. ....	44
<b>Figura 19.</b> Voltamograma cíclico do complexo $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , em solução metanólica contendo $(\text{TBA})\text{PF}_6$ como eletrólito. ....	45
<b>Figura 20.</b> Espectros eletrônicos dos complexos $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução metanólica. ....	45
<b>Figura 21.</b> Espectros de massas experimental (A) e simulado(B) referentes à formação do íon $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]^+$ . ....	47
<b>Figura 22.</b> Espectros de massas experimental (C) e simulado(D) referentes à formação do íon $[\text{Fe}(\text{SCpy})(\text{HSCpy})]^+$ . ....	48
<b>Figura 23.</b> Gráfico Condutividade Molar versus Volume de Água Adicionado para o complexo $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ (pontos vermelhos) e para acetato de sódio. ....	49
<b>Figura 24.</b> Perfil espectrofotométrico do complexo $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ em solução metanólica para sucessivas diluições com metanol (esquerda) e água. ....	50
<b>Figura 25.</b> Espectros dos complexos $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{HSCpy})(\text{N},\text{N}'-\text{HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$ (em sobreposição) registrados em pastilhas de $\text{KBr}$ . ....	51
<b>Figura 26.</b> Representação dos elipsoides térmicos (50% de probabilidade) do complexo $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{HSCpy})(\text{N},\text{N}'-\text{HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$ . ....	52
<b>Figura 27.</b> Estrutura do cátion complexo $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{HSCpy})(\text{N},\text{N}'-\text{HSCpy})]^{2+}$ , observada sob a perspectiva em que a unidade tridentada do ligante $\text{HSCpy}$ encontra-se perpendicular ao plano do papel. ....	56
<b>Figura 28.</b> Fotografia dos complexos hidratado/hexacoordenado (esquerda) e anidro/pentacoordenado. ....	57
<b>Figura 29.</b> Espectros eletrônicos obtidos por reflectância difusa dos complexos no estado sólido. ....	57

- Figura 30.** Espectros eletrônicos dos complexos  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{HSCpy})(\text{N},\text{N}'-\text{HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$ , e  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  registrados em solução contendo água e acetonitrila. .... 58
- Figura 31.** Representação estrutural dos elipsóides térmicos (50% de probabilidade) para o complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$ . .... 60
- Figura 32.** Representação dos elipsóides térmicos (50% de probabilidade) da estrutura cristalina do complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$ . .... 61
- Figura 33.** Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para amostras no estado sólido (esquerda) e em solução. A linha cheia representa o espectro experimental e a pontilhada, o simulado. .... 62
- Figura 34.** Dependência da temperatura para os sinais de RPE do complexo  $[\text{Zn}(\text{di}(\text{amH})\text{sar})](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dopado com o isoestrutural de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (6,5 a 281,3 K). Linha cheia: experimental; linha pontilhada: simulado. .... 65
- Figura 35.** Espectros eletrônicos registrados para o complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SO}_4)(\text{OH}_2)(\text{HSCpy})\}_\infty]$  em amostra sólida (acima) e em solução aquosa. .... 66

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Resumo das sínteses realizadas. ....	24
<b>Tabela 2.</b> Sinais registrados nos espectros de RMN para $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ para o ligante HSCpy. Numeração referente ao Esquema 15 ao lado. ....	27
<b>Tabela 3.</b> Números de onda (em $\text{cm}^{-1}$ ) das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos complexos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e respectivas atribuições. ....	29
<b>Tabela 4.</b> Principais comprimentos e ângulos de ligação observados para a série de complexos $[\text{M}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{solv}$ ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ; solv = $\text{H}_2\text{O}$ (para $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ), etanol (para $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$ )). ....	31
<b>Tabela 5.</b> Valores de momento magnético efetivo e respectivos valores esperados para o momento magnético spin-only para os complexos da série $[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	34
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros para simulação do espectro de RPE do complexo $[\text{Mn}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	35
<b>Tabela 7.</b> Sinais registrados nos espectros de RMN ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ) para o ligante HSCpy e para o cátion complexo $[\text{Ni}(\text{HSCpy})_2]^{2+}$ . Numeração referente ao Esquema ao lado. ....	38
<b>Tabela 8.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para os complexos mononucleares de cobre(II) contendo o ligante HSCpy. As numerações dos átomos é referente à Figura X acima. ....	53
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros obtidos na simulação dos espectros de RPE para amostra sólida e em solução aquosa do complexo $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SO}_4)(\text{OH}_2)(\text{HSCpy})\}_\infty]$ . ....	63



## RESUMO

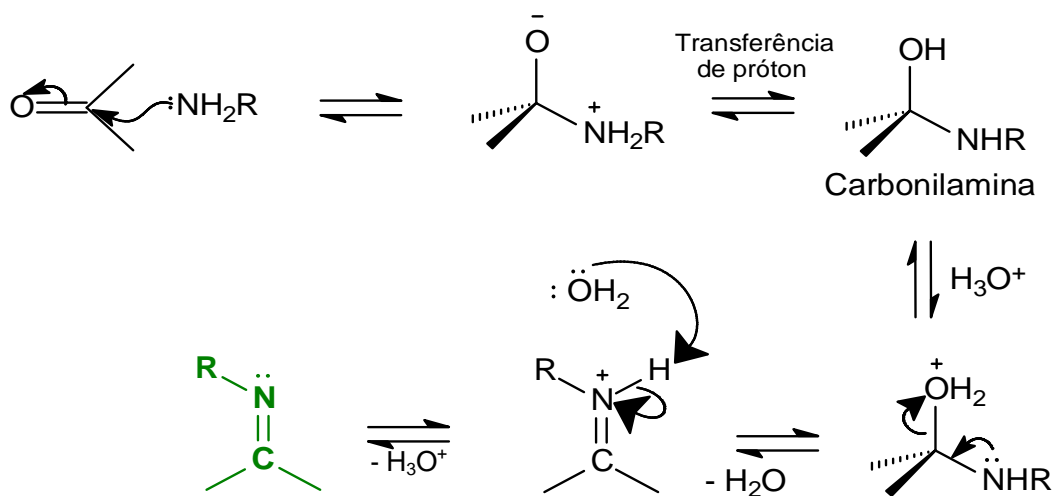
Bases de Schiff são produtos da condensação entre aldeídos ou cetonas e aminas primárias, interessantes por serem fáceis de sintetizar e por terem aplicações diversas em várias áreas da química. Para a Química de Coordenação, destacam-se os usos como ligantes, nos quais se podem modular fatores como solubilidade, quantidade e tipo de átomos doadores e conjugação eletrônica. Nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido trabalhos utilizando Bases de Schiff e seus derivados como ligantes macrocíclicos, visando a construção de complexos polinucleares. Ligantes acíclicos são uma alternativa aos ligantes macrocíclicos, pois têm menor restrição estérica e permitem obter estruturas flexíveis. Semicarbazonas são uma classe de Bases de Schiff obtidas através da condensação entre aldeídos e cetonas e a semicarbazida ou a tiosemicarbazida. Esta classe de compostos se mostra interessante para a síntese inorgânica porque apresenta diversos átomos doadores em suas estruturas, além de equilíbrios tautoméricos e ácido-base que ampliam ainda mais a variedade de complexos que podem ser obtidos. Neste contexto, focamos nossos esforços na síntese e caracterização de complexos contendo o ligante HSCpy (semicarbazona-2-formilpiridina) com metais da primeira série de transição. Foram obtidos nove complexos, com manganês(II), ferro(II), níquel(II) ou cobre(II), os quais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (UV-Vis, IV, RMN, RPE, Mössbauer) e cristalográficas, entre outras. Observou-se que o ligante em estudo é capaz de formar complexos estáveis com estruturas diversas e que de maneira geral estas estruturas são flexíveis e podem sofrer alterações frente à dissolução e/ou variação de temperatura.

## ABSTRACT

Schiff Bases are the products obtained through the condensation between aldehydes or ketones and primary amines. These compounds are interesting because they are easy to prepare and show several applications in chemistry. In Coordination Chemistry, their use as ligands stands out where factors such as solubility, quantity and type of donor atoms and electronic conjugation can be modulated. Our research group has been using Schiff Bases and its derivatives as macrocyclic ligands to build polinuclear complexes. Acyclic ligands might be an alternative to the macrocycles because they have smaller steric demands allowing isolate complexes with flexible molecular structures. Semicarbazones are Schiff Bases obtained through the condensation between aldehydes and ketones and semicarbazide or thiosemicarbazide. This class of compounds is interesting to inorganic synthesis as it exhibits several donor atoms in its structures and tautomeric and acid-base equilibria, which further extend the variety of complexes that can be obtained. In this context, we have focused our efforts on the synthesis and characterization of complexes of HSCpy (HSCpy = semicarbazone-2-formylpyridine) and first row transition metals. We have obtained nine complexes, containing manganese(II), iron(II), nickel(II) or copper(II) which were characterized by UV-Vis, IR, NMR, EPR, Mössbauer, single-crystal X ray cristallography among other techniques. It has been observed that the ligand under study is capable to form stable complexes with various structures. In general, these structures are flexible and can suffer changes upon dissolution and/or exposure to temperature gradients.

## 1. INTRODUÇÃO

Bases de Schiff – também chamadas azometinas – são os produtos da condensação de um composto carbonílico (cetona ou aldeído) e uma amina primária<sup>1</sup>. Do ponto de vista sintético, é uma reação simples de condensação nucleofílica, que segue o mecanismo do Esquema 1 abaixo<sup>2</sup>.

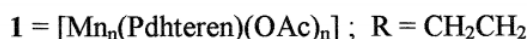
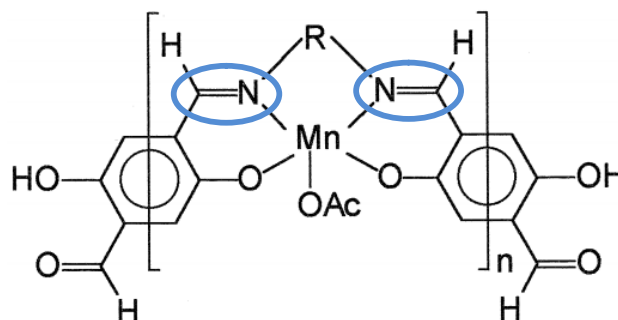


**Esquema 1.** Mecanismo de reação da condensação nucleofílica para obtenção de Bases de Schiff.

Como exemplo da abrangência da síntese de azometinas e da quantidade de estudos que envolvem essa classe de compostos, uma busca na base de dados *Web of Science* através das palavras-chave “*Schiff base*” apresenta mais de 24 mil artigos<sup>3</sup>. Contudo, se considerarmos números expressivos de aldeídos, cetonas e aminas primárias que podem ser condensados para gerar bases de Schiff, esse número pode ser considerado pequeno diante das possibilidades de produtos a serem obtidos.

Sob o ponto de vista da química inorgânica, a síntese de azometinas tem objetivos e vantagens além da obtenção de ligantes imínicos<sup>4</sup>. Os reagentes utilizados podem conter átomos doadores diversos – O, P, S etc. – o que torna seus produtos potenciais mimetizadores de sistemas biológicos. Como exemplo desta utilização, podem ser citados os complexos de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  contendo as Bases de Schiff poliméricas derivadas da condensação

entre etilenodiamina ou propilenodiamina e 2,5-di-hidroxitereftalaldeído, representados no Esquema 2, que foram utilizados como modelos funcionais da enzima catalase, cuja função biológica é a decomposição de peróxido de hidrogênio em oxigênio molecular e água.

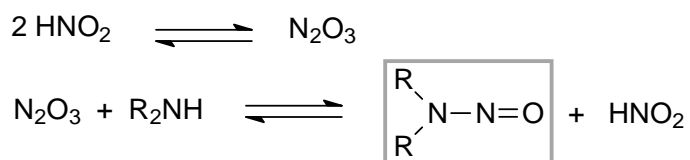


**Esquema 2.** Monômeros complexos de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  contendo as Bases de Schiff derivadas das condensações entre etilenodiamina ou propilenodiamina e 2,5-di-hidroxitereftalaldeído, cujos polímeros foram utilizados como modelos funcionais da catalase por Krishnan<sup>5</sup>.

Alternativamente à preparação da Base de Schiff livre, esses compostos podem ser preparados através de sínteses-template, cujo resultado é a obtenção direta dos complexos de interesse. Além disso, os complexos obtidos podem ser transmetalados quando colocados para reagir com diferentes sais metálicos, levando à formação de complexos dificilmente obtidos por outros métodos de síntese. As sínteses-template geralmente formam seus produtos com alto rendimento e grau de pureza satisfatório.

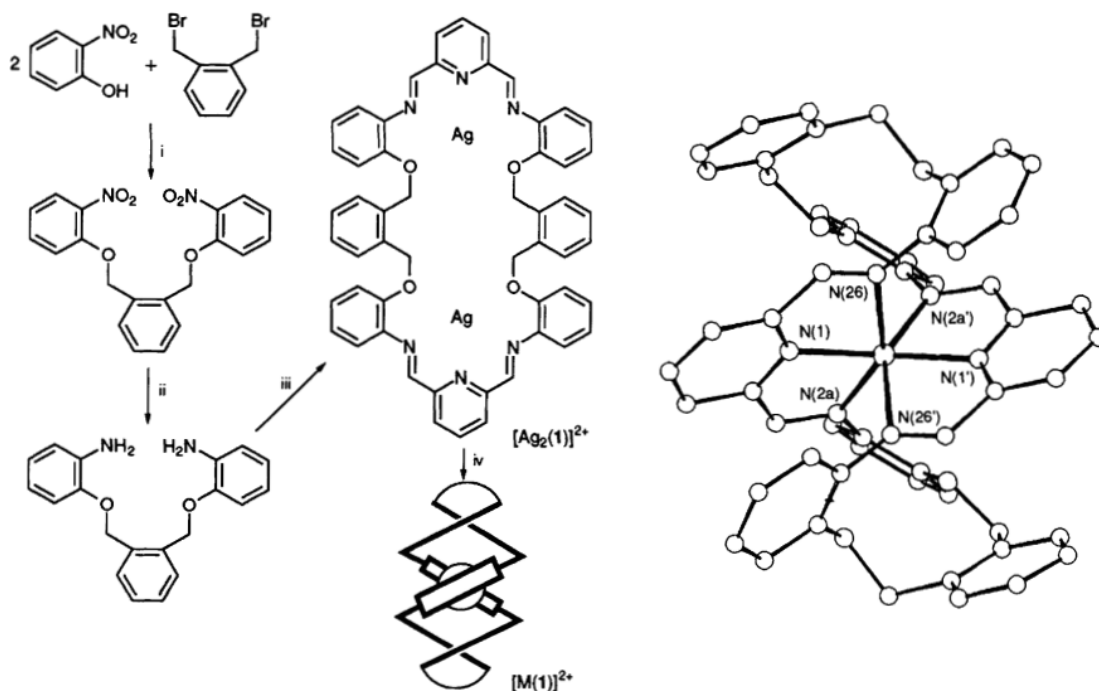
As Bases de Schiff podem também ser funcionalizadas através da inserção de grupos apropriados nas cadeias alifáticas e/ou aromáticas dos seus precursores, modulando a solubilidade e a conjugação eletrônica nos produtos, por exemplo. Elas podem ainda ser reduzidas em condições adequadas levando à formação de poliaminas, que são menos suscetíveis à hidrólise e apresentam maior flexibilidade estrutural em função da livre rotação das ligações saturadas. Estas aminas podem ainda ser funcionalizadas, através de reações específicas, como por exemplo acilação – levando à formação de amidas, alquilação –

levando à formação de aminas terciárias, ou ainda à formação de nitrosaminas através da reação com ácido nitroso, conforme reação genérica apresentada no Esquema 3<sup>6</sup>.



**Esquema 3.** Reações de síntese de nitrosaminas.

O uso de Bases de Schiff específicas pode apresentar formas de coordenação pouco usuais, como por exemplo metalo-helicatos tais como o complexo representado na Figura 1, em que uma volumosa Base de Schiff é sintetizada via template, formando um complexo binuclear de prata(I), e posteriormente transmetalada para gerar helicatos mononucleares<sup>7</sup> de  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  e  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

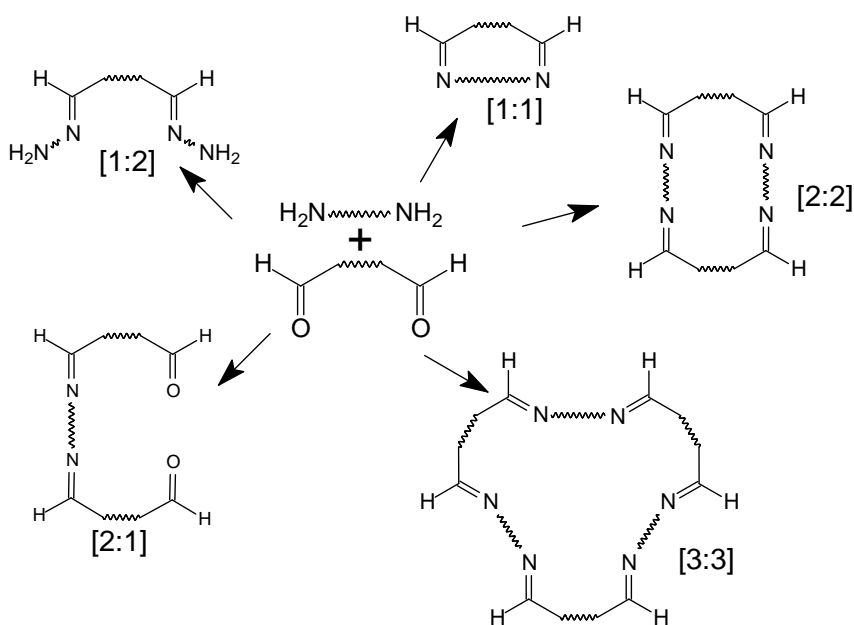


**Figura 1.** Metalohelicato sintetizado por Fenton e colaboradores. Etapas de síntese template e transmetalção.<sup>7</sup>

As azometinas e seus complexos podem também ser imobilizados em suportes diversos, como sílica e argilas, gerando catalisadores para catálise heterogênea cujos sítios ativos podem ser bem definidos.

Adicionalmente, podem ser obtidos também ligantes com estruturas grandes e robustas, com muitos átomos doadores, que podem coordenar mais de um metal de transição e promover comunicação entre os centros metálicos, mesmo a longa distância.

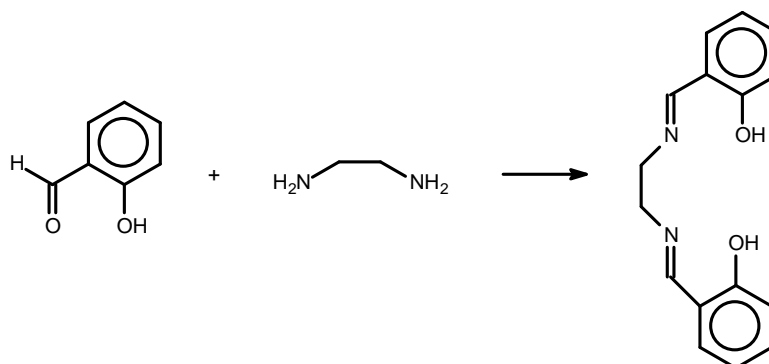
Além de todos os fatores listados acima, a utilização de poliaminas e/ou policarbonilas pode levar à formação de ligantes com estruturas bastante complexas e distintas, inclusive para um mesmo par de amina/carbonila, o que aumenta ainda mais as possibilidades de produtos a serem sintetizados. O Esquema 4 apresenta algumas combinações possíveis de se obter entre um mesmo par hipotético de amina e aldeído, a partir do controle estequiométrico e das condições de reação.



**Esquema 4.** Combinações diversas obtidas a partir de uma diamina e de um dialdeído hipotéticos<sup>4</sup>.

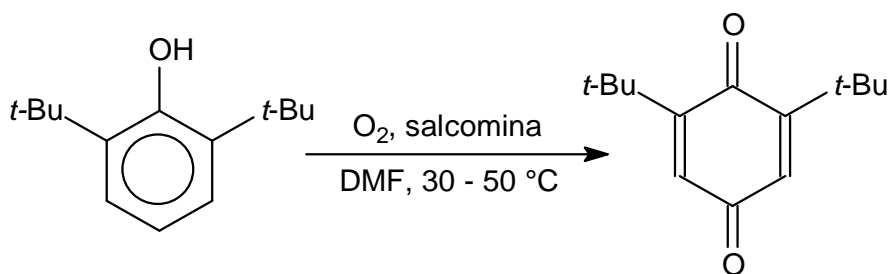
Um exemplo clássico da importância da condensação de Schiff para a química de coordenação são os amplos estudos realizados envolvendo o ligante N,N'-etilenobis(salicilimina), abreviado como **salen**, cuja síntese está representada no Esquema 5. O salen se tornou um ligante muito utilizado em função da simplicidade de sua síntese,

que apresenta rendimento e cristalinidade do sólido muito altos. Todavia, foi a partir da descoberta da propriedade do complexo  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  de ligar-se reversivelmente a moléculas de  $\text{O}_2$  que os estudos acerca desse ligante se popularizaram<sup>8</sup>.



**Esquema 5.** Reação de obtenção do ligante salen.

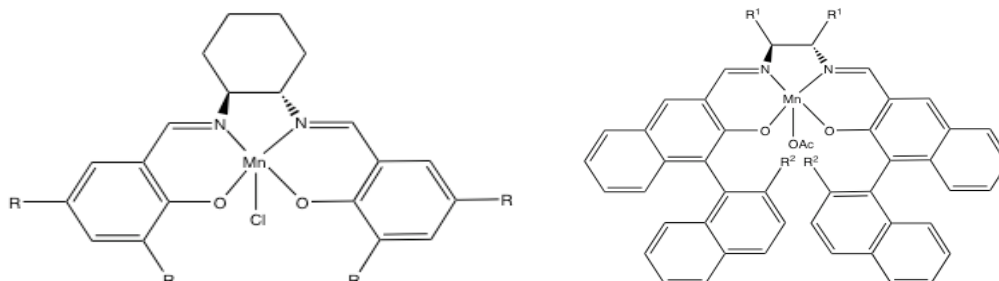
A partir disso, vários catalisadores contendo o ligante salen ou derivados deste foram explorados. Utilizando apenas o complexo  $[\text{Co}(\text{salen})]$  – denominado especificamente *salcomina* – como catalisador, De Jonge e colaboradores melhoraram o rendimento (acima de 80%) e a seletividade da conversão do 2,6-di-*terc*butil-fenol em 2,6-di-*terc*butil-p-benzoquinona, de acordo com a reação representada no Esquema 6. Outros catalisadores utilizados anteriormente geravam polímeros cujo tratamento com ácidos levava a rendimentos muito pequenos para a quinona<sup>9</sup>.



**Esquema 6.** Reação de conversão do 2,6-di-*terc*butil-fenol em 2,6-di-*terc*butil-p-benzoquinona.

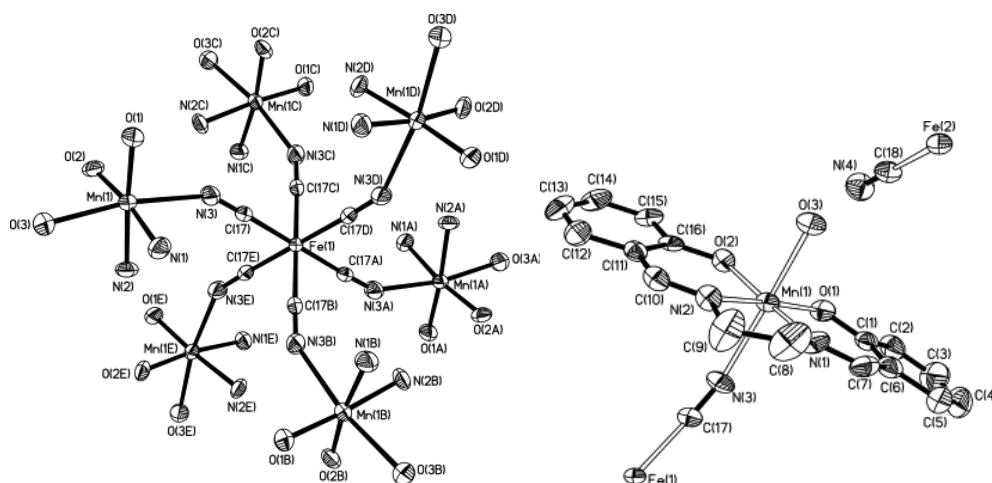
Outros catalisadores com propriedades ainda mais refinadas podem ser obtidos a partir de estruturas derivadas do salen, a exemplo dos catalisadores de Jacobsen<sup>10</sup> e Katsuki<sup>11</sup>, exemplificados no Esquema 7, utilizados na epoxidação enantiosseletiva de

alcenos assimétricos. Ambos se tratam de complexos de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  pentacoordenados contendo ligantes volumosos e opticamente ativos, em cujas estruturas é possível observar o esqueleto do ligante salen.



**Esquema 7.** Catalisadores de Jacobsen (esquerda) e Katsuki.

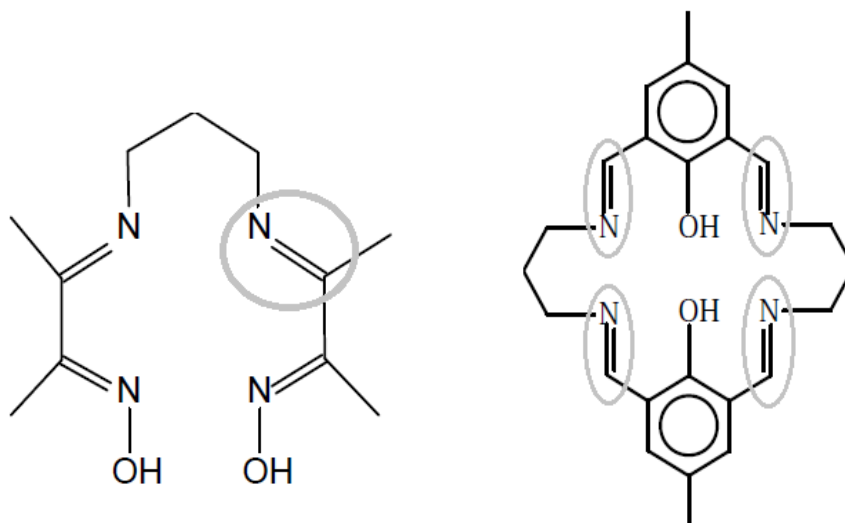
Além da utilização de complexos mononucleares contendo salen como catalisadores, complexos com este ligante já foram utilizados no preparo de complexos de maior nuclearidade, a exemplo do cluster heptanuclear  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}_6$  representado na Figura 2, cujas análises de susceptibilidade magnética indicaram a presença de discreta comunicação intermetálica intermediada pelas pontes cianeto presentes na estrutura, com acoplamento ferromagnético<sup>12</sup>.



**Figura 2.** Estrutura cristalina do cluster  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{NC})]_6\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+}$  (salen = salicilaldeídoetilenodiamina). À esquerda, estrutura contendo apenas os átomos doadores para melhor visualização. À direita, detalhe da porção  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{salen})(\mu\text{NC})\text{Fe}^{\text{III}}]$ ,



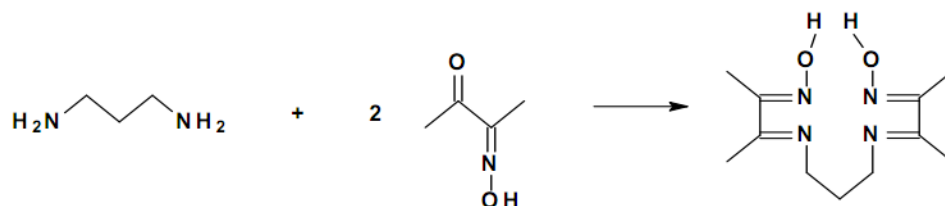
Nesse contexto, nosso grupo de pesquisa vem utilizando condensações de Schiff a fim de obter moléculas interessantes do ponto de vista da Química de Coordenação. Por si só, a ligação C=N formada na condensação já traz aspectos relevantes nesse campo de pesquisa, em função da presença de um N doador de média maciez de Pearson, capaz de estabilizar metais de transição diversos, em diferentes estados de oxidação. Dessa forma, temos investigado ligantes obtidos a partir dessa condensação, especialmente os macrocíclicos. O Esquema 8 apresenta a estrutura de dois ligantes macrocíclicos estudados recentemente em nosso grupo de pesquisa: 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonaminoxima)<sup>13</sup>, abreviado como **dohpn** e tetraiminodifenólico-25,26-dihidroxi-11,23-dimetil-3,7,15,19-tetraiminotriciclo-[19,3,1,1]hexacosa,1(25),2-7,9(26),10,12,14,19,21,23-decaeno<sup>14</sup>, abreviado como **tidf**.



**Esquema 8.** Ligantes macrocíclicos macrocíclicos dohpn (esquerda) e tidf obtidos a partir da condensação de Schiff, estudados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.

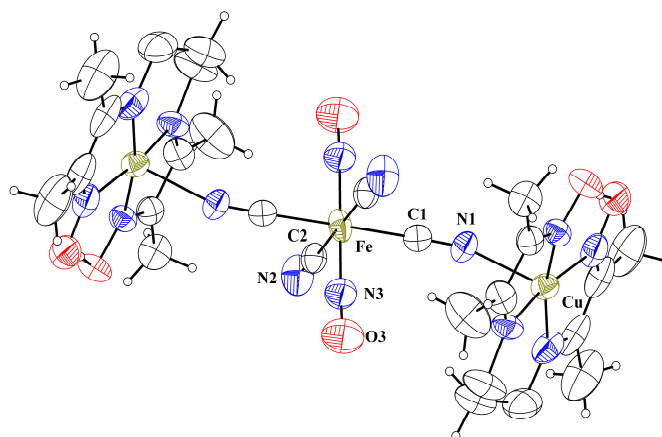
As investigações envolvendo o ligante dohpn podem ser justificadas pela sua larga utilização na mimetização de sistemas biológicos e pela observação empírica da capacidade de estabilizar metais em estados de oxidação pouco usuais, como cobre(III), prata(III), cobalto(IV) e níquel(IV)<sup>15</sup>. A reação de síntese deste ligante está representada no Esquema 9 e é um exemplo da utilização de precursores funcionalizados para a obtenção de Bases de Schiff com outros átomos doadores além do nitrogênio imínico proveniente da

condensação. A presença do grupo oxima no aldeído precursor cria na Base de Schiff obtida a possibilidade da coordenação de mais de um centro metálico, além de interferir na solubilidade do ligante e de seus complexos.



**Esquema 9.** Esquema de síntese do ligante macrocíclico dohpn.

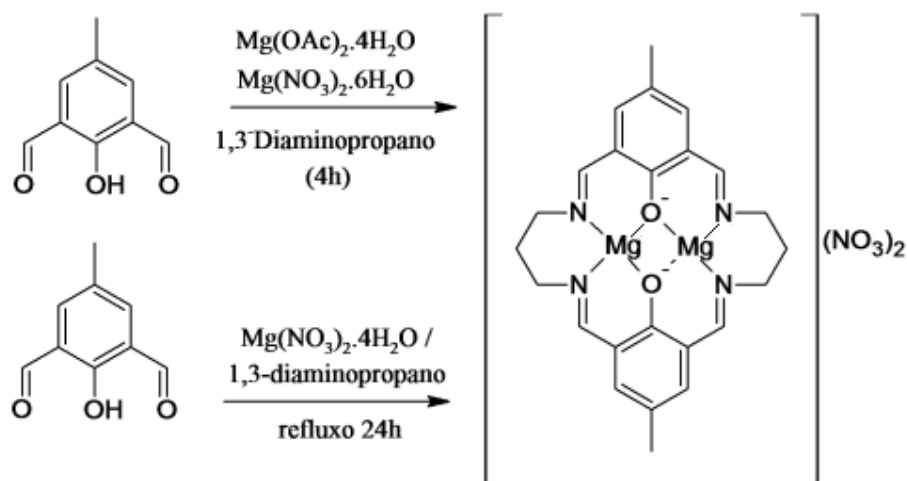
Recentemente, o ligante dohpn foi estudado por Cavichiolo<sup>13</sup> para a obtenção de complexos polinucleares utilizando ligantes-ponte diversos como blocos construtores. Podem ser destacados neste estudo a comparação entre estruturas obtidas por cristalografia e através de estudos teóricos e a obtenção de um complexo contendo o grupo bisnitrosiltetracianoferrato, gerado durante a combinação entre os blocos construtores  $[\text{Cu}(\text{dohpn})]^+$  e nitrosilpentacianoferrato(II), ilustrado na Figura 3.



**Figura 3.** Estrutura cristalográfica do complexo  $[\{\text{Cu}(\text{dohpn})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})_2]$ .

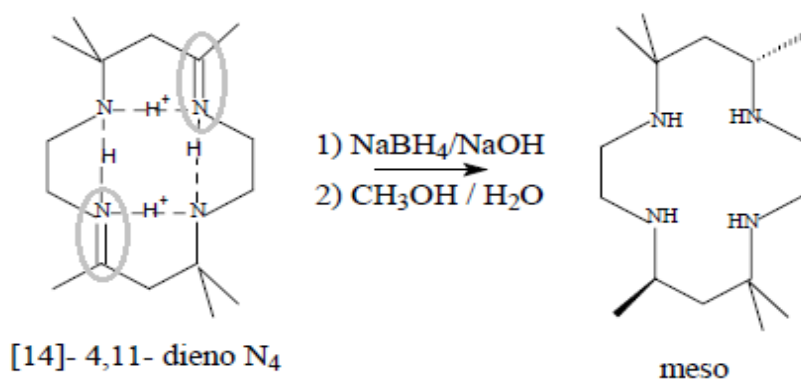
Para o ligante tidf, os estudos mais recentes no grupo de pesquisa foram desenvolvidos por Samulewski<sup>14</sup>, que buscou a obtenção de complexos com altas nuclearidades, utilizando pontes cianeto. A síntese deste ligante serve como exemplo para a

obtenção de Bases de Schiff por meio de síntese-template (esquematisada no Esquema 10) e dos respectivos complexos a partir de transmetalção. Nas estruturas dos complexos obtidos, além das interações mediadas pelas pontes cianeto, foram observadas comunicações entre as unidades dos complexos obtidos por ligações de hidrogênio.

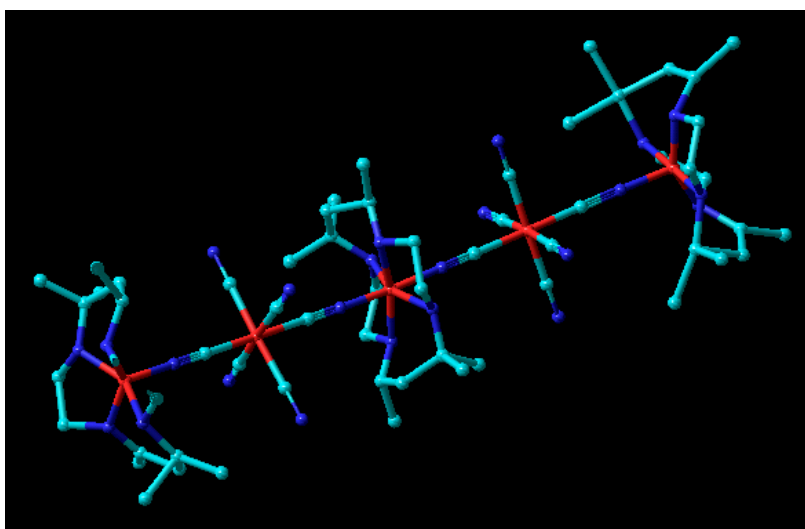


Esquema 10. Esquemas de síntese do ligante tdf.

Contudo, não necessariamente a Base de Schiff é o produto final da síntese dos ligantes utilizados. Como já mencionado acima, a facilidade em reduzir a ligação  $\text{C}=\text{N}$ , produzindo aminas secundárias é uma das características que torna essas iminas interessantes do ponto de vista sintético. O ligante meso-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetra-azaciclotetradecano, abreviado como **meso**, investigado recentemente por Ishiruji<sup>16</sup>, contém em sua rota de síntese uma condensação de Schiff, que gera um precursor diimínico (o tetra-azaciclotetradecadieno, abreviado como **dieno**). A redução deste utilizando  $\text{NaBH}_4$  leva ao ligante meso, de acordo com a reação representada no Esquema 11. Entre os resultados obtidos por Ishiruji na obtenção de complexos polinucleares contendo o ligante meso e ligantes-ponte como cianeto, cianato e azida, podemos utilizar como exemplo o complexo pentanuclear de ferro com valência mista, cuja estrutura está representada na Figura 4.



**Esquema 11.** Etapa final da rota sintética do ligante meso.



**Figura 4.** Configuração do complexo  $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})\}_3\{\mu\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\}_2]$  otimizada por cálculos de mecânica molecular.

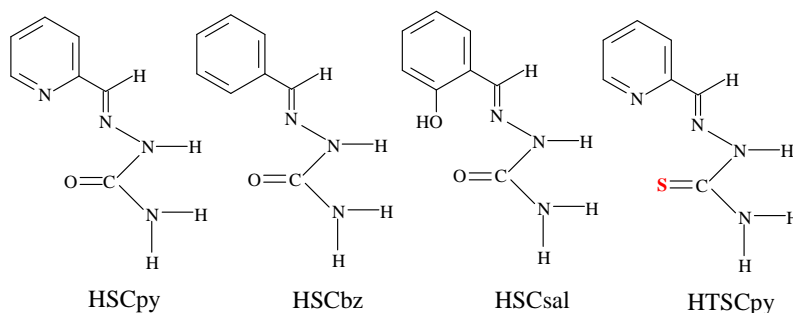
Cabe ressaltar, através dos estudos do grupo relatados acima, que as Bases de Schiff vêm sendo utilizadas com vistas à obtenção de ligantes macrocíclicos. Uma das razões para o uso deste tipo de ligante é o bloqueio de posições específicas nos centros metálicos, que leva ao controle do direcionamento na formação das pontes – objetos desses estudos – e consequentemente do tipo de comunicação intermetálica, além de favorecerem a cristalização, que por sua vez pode induzir a formação de domínios magnéticos.

Em contrapartida, a linearidade induzida por este tipo de estrutura pode não ser interessante sob o ponto de vista da obtenção de complexos polinucleares com interações ferromagnéticas – como no caso do complexo pentanuclear de ferro com valência mista

ilustrado na Figura 4 –, uma vez que este tipo de interação depende da simetria dos orbitais contendo elétrons desemparelhados envolvidos. Estes orbitais, chamados de orbitais magnéticos, podem levar, de acordo com a teoria de Kahn e Hoffmann, a acoplamentos ferromagnéticos (em que há soma de spins e aumento da magnetização) se os orbitais forem ortogonais (ou seja, se possuírem simetrias diferentes), ou a acoplamentos antiferromagnéticos (em que há subtração dos spins e magnetização resultante inferior ou nula), se eles não forem ortogonais (mesma simetria)<sup>13</sup>.

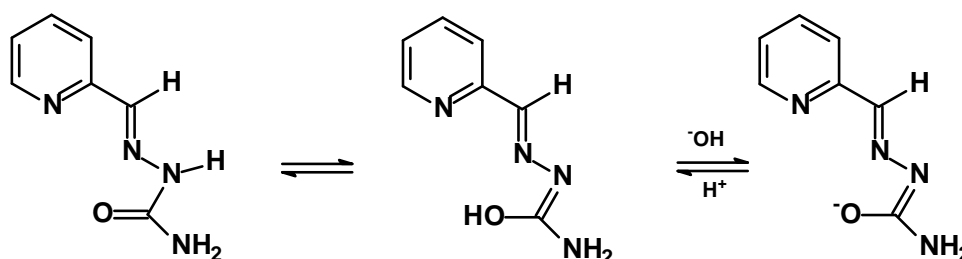
Desta forma, a utilização de ligantes menos simétricos e rígidos, sem imposição de comunicação linear entre os centros metálicos pode ser vantajosa para a obtenção de complexos polinucleares com sobreposição de orbitais de simetrias ortogonais.

Dentro da classe das Bases de Schiff, está a classe das semicarbazonas: azometinas sintetizadas a partir de hidrocloreto de semicarbazida ou da tiossemicarbazida, que constituem uma importante classe de ligantes *N*-, *O*- e *N*-, *S*- doadores<sup>17</sup>. Uma importante característica desses ligantes é a grande variedade de funções orgânicas e átomos doadores encontrados. A utilização de compostos monocarbonílicos leva a formação de ligantes com estruturas mais simples, enquanto a condensação com policarbonílicos pode levar à formação de macroacíclicos bastante robustos. Temos focado nosso interesse em ligantes derivados da semicarbazida, especificamente naqueles obtidos a partir de aldeídos aromáticos, como os apresentados no Esquema 12 abaixo.



**Esquema 12.** Bases de Schiff a base de semicarbazona e tiossemicarbazona de interesse.

Uma propriedade bastante característica dessa classe de ligantes é a presença de um equilíbrio tautomérico em solução. Como mostrado no Esquema 13, em sua forma protonada, o ligante HSCpy (semicarbazona-2-formilpiridina) apresenta um equilíbrio entre duas formas neutras e uma terceira forma desprotonada. Essa versatilidade é interessante no sentido de que permite ampliar a variedade de complexos sintetizados através de ajustes de pH.

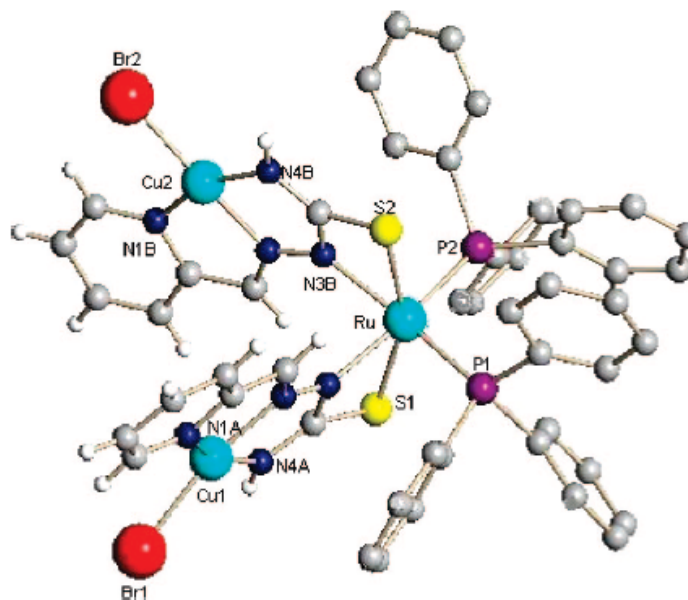


**Esquema 13.** Representação dos equilíbrios tautomérico e ácido-base do ligante HSCpy.

Os primeiros relatos acerca da semicarbazona obtida a partir da 2-formilpiridina – HSCpy datam da década de 1950<sup>18-21</sup>. Esses relatos tiveram importância na área médica e farmacêutica graças ao potencial de atividade biológica desse composto. A partir da década de 1980, Singh e colaboradores<sup>22-30</sup> publicaram alguns trabalhos descrevendo complexos de vanádio, molibdênio, chumbo, manganês, tungstênio, antimônio e bismuto, mas os resultados foram preliminares, sem um nível de detalhamento que permitisse a caracterização inequívoca dos compostos preparados. Mais recentemente, compostos de cobalto(II), níquel(II), zinco(II) e chumbo(II) foram caracterizados cristalograficamente por Liang<sup>31,32</sup> e Li<sup>33</sup>. O potencial biológico de complexos de cobalto(II), níquel(II) e cobre(II) foi investigado por Hania<sup>34</sup>, mas sem que houvesse uma caracterização profunda de suas propriedades físico-químicas. Acerca do ligante HSCpy, Ruangpornvisuti<sup>35</sup> promoveu estudos teóricos relacionados ao equilíbrio tautomérico apresentado por essa base de Schiff e à otimização de geometria para os complexos de Co<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> e Ni<sup>II</sup> que haviam sido anteriormente caracterizados por cristalografia. No caso do complexo de níquel(II), o ligante apresentou-se na forma desprotonada (forma da direita no Esquema 13, página 12),

formando um complexo neutro. Além destes, outro complexo contendo oxo-vanádio(IV) foi descrito por Ranjan<sup>36</sup> e sua caracterização foi realizada apenas por métodos espectroscópicos.

Em contrapartida, a química de coordenação das tiossemicarbazonas vem sendo muito mais intensamente explorada, com relatos na literatura de complexos mono e polinucleares, incluindo heterometálicos, a exemplo do complexo ilustrado na Figura 5, sintetizado por Lobana<sup>37</sup>. Nenhum complexo heterometálico contendo o ligante oxigenado (HSCpy) análogo ao utilizado por Lobana (HTSCpy) foi publicado até hoje.



**Figura 5.** Estrutura do complexo  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HISCpy})_2\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2]$ .

Nesse sentido, temos focado nosso trabalho na investigação da interação do ligante HSCpy (vide Esquema 12, página 11) com íons de metais de transição, com vistas à obtenção de compostos mononucleares e polinucleares homo e heterometálicos.

## 2. OBJETIVOS

- Preparar o ligante HSCpy;
- Preparar complexos mono e polinucleares a partir da interação do ligante HSCpy com íons de metais da primeira série de transição;
- Caracterizar os produtos obtidos por várias técnicas, como análise elementar, condutividade molar, espectroscopias Mössbauer, de massa, de absorção no UV-VIS e no infravermelho, ressonâncias magnética nuclear e paramagnética eletrônica, difratometria de raios X de monocristal e comportamentos magnético e eletroquímico;
- Correlacionar estrutura e propriedades dos compostos.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Condições de atmosfera inerte

As sínteses e manipulações contendo cloreto de ferro(II) foram realizadas sob atmosfera de argônio (grau industrial 99,99%, White Martins) e sob vácuo de  $10^{-4}$  Torr, utilizando técnicas de Schlenk<sup>38</sup>.

#### 3.2. Reagentes

Para as sínteses realizadas neste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Perclorato de Manganês(II) hexa-hidratado (Aldrich®)
- Carbonato básico de níquel(II) (Vetec®)
- Carbonato básico de cobre(II) (Qeel®)
- Palha de aço (BomBril®, Açolan®)
- Ácido perclórico (70%, d = 1,67 g/mL) (Merck®)
- Ácido clorídrico (37%, d = 1,18 g/mL) (F. Maia®)
- Hidrocloreto de semicarbazida (Merck®)
- Acetato de sódio tri-hidratado (Synth®)
- 2-formilpiridina (Aldrich®)
- Trietil-ortoformato (Aldrich®)

Os solventes utilizados neste trabalho foram água, etanol, metanol, éter etílico, e DMSO, em grau mínimo PA, sem necessidade de tratamento prévio. Em etapas específicas, foi utilizado metanol espectroscópico.

### 3.3. Instrumentação

As análises elementares foram realizadas em um equipamento modelo Perkin-Elmer CHN 2400, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) com a colaboração do Prof. Dr. Henrique Eisi Toma.

As medidas de condutividade dos complexos em soluções aquosas e metanólicas foram realizadas em um condutivímetro Digimed modelo DM-31, utilizando um eletrodo de platina.

Os espectros eletrônicos das soluções foram obtidos utilizando espectrofotômetros HP modelo 8452A com arranjo linear de fotodiodos, VARIAN Cary 100 de feixe duplo na região de 190 a 900 nm ou Shimadzu UV 2401-PC de feixe duplo na região de 190 a 800 nm, em cubetas de quartzo com largura de 1,0 cm. Os espectros das amostras sólidas foram obtidos por reflectância difusa, também em um espectrofotômetro VARIAN Cary 100 de feixe duplo, na região de 190 a 900 nm.

As análises de absorção no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bio-Rad Excalibur, modelo FTS3500GX, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando KBr como meio dispersante.

Os dados de difração de raios X de monocristal foram obtidos num difratômetro com detector de área Bruker APEX II CCD X8 utilizando radiação  $\text{Mo-K}\alpha$  e monocromador de grafite ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) a 293 K e 100 K, com a colaboração dos professores Dr. Ernesto Schulz Lang, Dr. Manfredo Hörner, Dr. Rafael Stieler e Dr. Davi Back, da Universidade Federal de Santa Maria.

A voltametria cíclica foi realizada em potenciostatos PARC modelo 273A, utilizando soluções de KCl e  $\text{TBA}(\text{PF}_6)$  0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  para manter a força iônica do meio das soluções aquosas e em solventes orgânicos, respectivamente. Eletrodos de carbono vítreo e de platina foram utilizados como eletrodo de trabalho e auxiliar, respectivamente. As medidas foram feitas com eletrodos de referência  $\text{Ag/AgCl}$  (0,2234 V vs EPH) ou  $\text{Ag/Ag}^+$  (0,503 V vs EPH), dependendo da natureza do solvente utilizado.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  foram realizadas em um espectrômetro Bruker AVANCE 400 NMR operando a 9,4 T, equipado com um probe de detecção multinuclear direta de 5 mm, com frequências de 400,13 e 100,61 MHz para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. O solvente utilizado foi DMSO- $d_6$ , com TMS como referência interna.

Os experimentos de espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foram realizados num espectrômetro Bruker Elexsys E500, equipado com cavidade ressonante retangular de modo TE102, de alto fator de qualidade, com a colaboração do Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro. Para a realização dos experimentos em 77 K utilizou-se um frasco *dewar* de quartzo, preenchido com nitrogênio líquido. Os experimentos envolvendo variação de temperatura utilizaram um controlador de temperatura baseado em evaporação controlada de nitrogênio líquido, funcionando na faixa de 100-370 K.

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas com amostras no estado sólido através de uma microbalança magnética Johnson Matthey modelo MKII.

A análise por espectroscopia de massas foi realizada no Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Paraná, com a colaboração do Prof. Dr. Marcelo Müller-Santos, em um espectrômetro de massa MICROTOF-Q IITM da Bruker Daltonics, equipado com fonte de eletrospray do tipo ionização ortogonal.

As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich, UK, através da colaboração do Dr. David Evans. Os espectros foram obtidos a 80 ou 298 K, em um espectrofotômetro ES-Technology MS105 com uma fonte 98 MBq  $^{57}\text{Co}$  em uma matriz de ródio a temperatura ambiente.

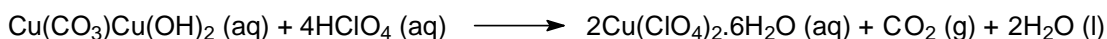
### 3.4. Sínteses

#### 3.4.1. Perclorato de hexa-aquocobre(II), $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$

Este sal foi preparado segundo o procedimento encontrado na literatura<sup>39</sup>. Em um béquer, 100 g (0,45 mol) de carbonato básico de cobre(II) foram estequiometricamente neutralizados com ácido perclórico, resultando, após a liberação de gás, em uma solução

azul. A suspensão contendo carbonato básico de cobre(II) não dissolvido foi filtrada, e o sobrenadante foi concentrado no evaporador rotatório até a saturação, levando após o resfriamento à formação de cristais azuis higroscópicos e solúveis na maioria dos solventes testados. O sólido foi filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento de 70% (230 g).

A síntese pode ser sumarizada como mostra a equação abaixo:



#### **3.4.2. Perclorato de hexa-aquoníquel(II), $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$**

Este sal foi preparado utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 3.4.1. Foram utilizados 10 g (29 mmol) de carbonato básico de níquel(II) e obtido um rendimento de 71% (22 g)

#### **3.4.3. Perclorato de hexa-aquoferro(II)<sup>16</sup>, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$**

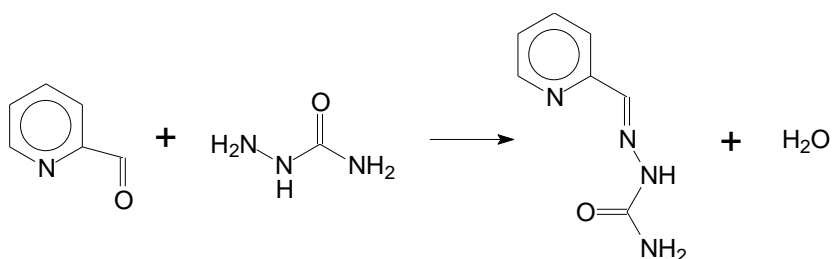
Em um balão de Schlenk, adicionou-se 7,0 g (0,12 mol) de ferro metálico na forma de palha de aço, 60 mL de ácido perclórico 70% e 40 mL de água. O sistema foi fechado e então o ar foi excluído e substituído por argônio através de 5 ciclos de vácuo/gás. Uma válvula de segurança foi aberta e a solução foi aquecida sob refluxo e agitada até que todo o ferro fosse dissolvido. A solução foi filtrada ainda quente, para a remoção de uma pequena quantidade de ferro metálico não consumido e outros contaminantes insolúveis provenientes da palha de aço, resultando num filtrado límpido verde claro. A solução foi concentrada sob vácuo na linha de Schlenk e após uma noite no congelador houve a precipitação de grande quantidade de um sólido verde claro em forma de agulhas. O sólido foi isolado, lavado com éter e seco sob vácuo. O rendimento foi de 84% (38 g).

### 3.4.4. Cloreto de hexaaquoferro(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$

Este sal foi preparado utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 3.4.3. Foram utilizados 6,0 g (0,10 mol) de ferro metálico e 20 mL de ácido clorídrico 37%. O rendimento foi de 81% (18 g).

### 3.4.5. Ligante semicarbazona-2-formilpiridina, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (HSCpy)

Esta síntese foi realizada como uma adaptação do procedimento encontrado na literatura<sup>27</sup>. Em um béquer foram misturados 10,0 g de hidrocloreto de semicarbazida (90 mmol) e uma solução de acetato de sódio (12,2 g – 90 mmol em 20 mL de água). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento (60°C) até a completa dissolução dos sólidos. Foi então adicionada uma solução de 2-piridinacarboxaldeído (8,6 mL – 90 mmol em 20 mL de etanol). Houve a rápida mudança da cor da solução de incolor para amarelo claro e a precipitação de um sólido bege claro. O sistema foi deixado no freezer por um dia e, em seguida, o sólido foi filtrado, lavado abundantemente com água e então rapidamente com etanol gelado. A fim de se obter um produto mais puro, foi realizada a recristalização em etanol, com rendimento final de 71% (10 g). A reação está representada no Esquema 9. Calc.: C 51,2; H 4,91; N 34,1 %. Exp.: C 52,3; H 4,72; N 34,3 %.



**Esquema 14.** Reação de síntese do ligante HSCpy.

**3.4.6. Perclorato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinamanganês(II) mono-hidratado,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Em um balão de fundo redondo, foi dissolvido 1,0 g do ligante HSCpy (6,1 mmol) em 25 mL de etanol em ebulição, com constante borbulhamento de argônio. Então, foi adicionada uma solução de  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  (1,09 g – 3 mmol em 10 mL de etanol), havendo a imediata intensificação da cor amarela da solução. Preliminarmente, não houve a precipitação espontânea de sólido, portanto, a solução foi concentrada sob vácuo, levando à obtenção de um sólido amarelo claro. Cristais adequados para a difratometria de raios X de monocristal puderam ser obtidos a partir da lenta evaporação da solução-mãe da síntese e da saturação desta solução por éter etílico. O rendimento das duas frações obtidas (amorfa e cristalina) foi de 50% (0,66 g + 0,25 g). Calc. C 28,02; H 3,02; N 18,67 %. Exp.: C 28,62; H 2,89; N 18,58 %.

**3.4.7. Perclorato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinaferro(II) mono-hidratado,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Em um balão de fundo redondo, dissolveu-se 0,7 g (4,3 mmol) do ligante HSCpy em 40 mL de etanol em ebulição. Em seguida, adicionou-se 0,8 g (2,2 mmol) de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ , observando-se então a imediata precipitação de um sólido de cor vermelha intensa. O sistema foi mantido em refluxo por 2 horas e então o sólido foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo. O rendimento desta reação foi de 82% (1,02 g). Cristais adequados para a difratometria de raios X de monocristal puderam ser obtidos por saturação de uma solução metanólica com éter etílico. Calc.: C 28,0; H 3,02; N 18,6 %. Exp.: C 28,3; H 3,01; N 19,1 %.

**3.4.8. Perclorato de bis-semicarbazona-2-formilpiridin níquel(II) mono-hidratado,  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Em um béquer, foi dissolvido 1,0 g (6,1 mmol) do ligante HSCpy em 30 mL de etanol em ebulição. Em seguida, 1,2 g (3,3 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  dissolvidos em 5 mL de etanol foram adicionados. Um sólido verde azulado claro precipitou quase imediatamente. O sistema foi mantido sob refluxo por mais 30 minutos. Após atingir a temperatura ambiente, o sólido foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo. Rendimento: 1,52 g (83%). Cristais adequados para a difratometria de raios X de monocristal puderam ser obtidos por saturação de uma solução metanólica com vapores de éter etílico. Calc. C 27,84; H 3,00; N 18,55 %. Exp.: C 28,56; H 4,14; N 18,69 %.

**3.4.9. Perclorato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II) mono-hidratado,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Em um béquer, 1,00 g do ligante HSCpy (6,1 mmol) foi dissolvido em 40 mL de etanol, na temperatura de ebulição desse solvente. Em seguida, uma solução de perclorato de cobre(II) (1,15 g – 3,1 mmol, em um mínimo de etanol) foi adicionada, havendo a quase instantânea precipitação de um sólido verde-claro. Imediatamente após a precipitação, o sólido foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo. O rendimento dessa reação foi de 58% (1,05 g). Cristais adequados para a difratometria de raios X de monocristal puderam ser obtidos por saturação de uma solução metanólica com vapores de éter etílico. Calc.: C 27,62; H 2,98; N 18,41 %. Exp.: C 27,82; H 3,10; N 18,20 %.

**3.4.10. Cloreto de cloro-semicarbazona-2-formilpiridinaferro(II),  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$**

Sob atmosfera inerte, dissolveu-se 1,96 g (12 mmol) do ligante HSCpy em 70 mL de etanol e 10 mL de trietil-ortoformato, na temperatura de ebulição. Após 2 horas de refluxo,

adicionou-se 1,4 g (6 mmol) de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  dissolvidos em 10 mL de etanol, havendo imediata precipitação de um sólido cor bordô. O sistema foi mantido em refluxo por mais 4 horas. O sólido obtido foi filtrado, lavado abundantemente com etanol, seco sob vácuo e armazenado sob atmosfera de argônio. Rendimento: 0,92 g (53%). Calc.: C 28,90; H 2,77; N 19,26%. Exp.: C 28,65; H 3,01; N 20,55 %.

**3.4.11. Perclorato de *N,N',O*-semicarbazona-2-formilpiridina-*N,N'*-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II),  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N,N',O-HSCpy})(\text{N,N'-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$**

Em um balão de fundo redondo, 1,0 g (6,1 mmol) do ligante HSCpy foi dissolvido em uma mistura de 35 mL de etanol em ebulição e 15 mL de trietil-ortoformato. Foram adicionados então 1,15 g de perclorato de cobre(II) (3,1 mmol). A adição do sal de cobre(II) tornou a solução verde e houve a precipitação de um sólido verde claro, identificado como  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , descrito no item 3.4.9. O sistema foi mantido em refluxo por 30 minutos. Após esse tempo, foi adicionado 0,5 mL de ácido perclórico 70%, e o sistema foi mantido sob refluxo por mais duas horas, havendo o escurecimento da cor verde do sólido. O sólido foi filtrado, lavado com etanol anidro e seco sob vácuo. Rendimento: 39 % (0,70 g). Cristais adequados para medidas de cristalografia foram obtidos a partir da lenta evaporação da solução-mãe. Calc.: C 28,46; H 2,73; N 18,97 %. Exp.: C 28,58; H 2,79; N 18,97 %.

**3.4.12. Sulfato de bis-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II) hexa-hidratado,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Em um béquer, foi dissolvido 1,0 g (6,1 mmol) do ligante HSCpy em 40 mL de água a aproximadamente 80 °C. A seguir, foi adicionada uma solução aquosa de sulfato de cobre(II) anidro (0,50 g – 3,1 mmol, em 5 mL de água). A solução tomou imediatamente uma coloração verde intensa, havendo em poucos instantes a precipitação de um sólido verde



claro. O sólido foi filtrado e seco sob vácuo. Rendimento: 46% (1,67 g). Calc.: C 28,20; H 4,74; N 18,61%. Exp.: C 28,19; H 3,99; N 18,61 %.

#### **3.4.13. Bis-( $\mu$ -sulfato-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II)), $[\{Cu^{II}(HSCpy)(\mu-SO_4)\}_2]$**

Através da saturação de uma solução aquosa do complexo descrito no item anterior,  $[Cu^{II}(HSCpy)_2]SO_4 \cdot 6H_2O$ , por vapores de etanol, foram obtidos cristais deste complexo binuclear adequados para as medidas de difratometria de raios X de monocristal.

#### **3.4.14. Poli( $\mu$ -sulfatoaquo-semicarbazona-2-formilpiridinacobre(II)), $[\{Cu^{II}(OH_2)(HSCpy)(\mu-SO_4)\}_\infty]$**

Em um béquer, foi dissolvido 1,0 g (6,1 mmol) do ligante HSCpy em 50 mL de água a 80 °C. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 0,97 g (6,1 mmol) de sulfato de cobre(II) anidro e 10 mL de água, e observou-se o aparecimento de coloração verde imediatamente. Após atingir a temperatura ambiente, formaram-se cristais verdes, que foram filtrados e secos ao ar. Rendimento: 43 % (0,89 g).

Este complexo pode ser obtido também na sua forma cristalina a partir da saturação de uma solução aquosa do complexo descrito no item 3.4.12,  $[Cu^{II}(HSCpy)_2]SO_4 \cdot 6H_2O$ , com etanol. Calc.: C 22,21; H 3,74; N 14,83 %. Exp.: C 22,17; H 3,80; N 14,75 %.

As sínteses realizadas neste trabalho e descritas acima foram sumarizadas na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1.** Resumo das sínteses realizadas.

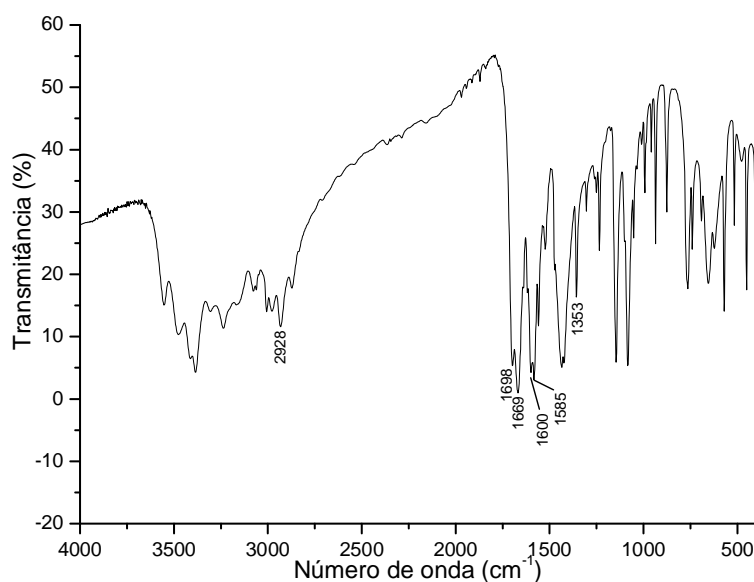
Produto	Reagentes	Solvente, condições de reação	Rendimento
HSCpy	2-formilpiridina e hidrocloreto de semicarbazona	Água e etanol, acetato de sódio, ~80 °C	71%
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e HSCpy	Etanol, ~80 °C, injeção de argônio, concentração para precipitação	50%
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e HSCpy	Etanol, ~80 °C, refluxo por 2h	82%
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e HSCpy	Etanol, ~80 °C	83%
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e HSCpy	Etanol, ~80 °C	58%
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , trietilortoformato e HSCpy	Etanol, ~80 °C, refluxo por 4h, atmosfera inerte	53%
$[\text{Cu}^{\text{II}}(N,N',O\text{-HSCpy})(N,N'\text{-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ , trietilortoformato e HSCpy	Etanol, ~80 °C, ác. perclórico, refluxo por 2h30	39%
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4$ e HSCpy	Água, ~100 °C	46%
$[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Saturação de solução aquosa do reagente por etanol	Não calculado.
$[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$	$\text{CuSO}_4$ e HSCpy ou $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Água, ~100 °C ou saturação de solução aquosa do reagente por etanol	43%

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do ligante HSCpy

#### 4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X de monocristal

O espectro vibracional do ligante 2-formilpiridina-semicarbazona está representado na Figura 6, e a estrutura determinada pela difração de raios X e está representada na Figura 7.

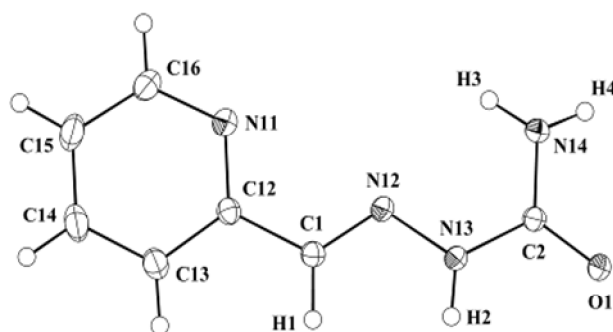


**Figura 6.** Espectro vibracional do ligante HSCpy em pastilha de KBr.

Entre o numeroso conjunto de bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho, devem ser destacadas as bandas na região de  $3380\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{N-H}$ ),  $2928\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-H}_{\text{arom}}$ ),  $1698\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ),  $1669\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=N}_{\text{Schiff}}$ ),  $1600$  e  $1585\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$  e  $\nu\text{C=N}$  da piridina<sup>38</sup>) e em  $1353\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C-H}$  da azometina). A presença da intensa banda atribuída ao estiramento  $\text{C=O}$  sugere que o ligante livre em seu estado sólido apresenta preferencialmente uma estrutura carbonílica, com estrutura semelhante à forma representada à esquerda no Esquema 13 (página 12). Além disso, o curto comprimento da

ligação C2-O1 (1,2383(19) Å) observado na estrutura cristalina concorda com a predominância da forma tautomérica carbonilada.

Ademais, observou-se que a estrutura cristalina do ligante livre faz parte do sistema cristalino monoclinico e apresenta uma molécula com estrutura muito próxima à plana. A ligação entre C1 e N12, de 1,2685(19) Å, mais curta que ligação entre C2 e N13 (1,3681(19) Å) concorda com a proposta da estrutura do ligante na sua forma neutra.



**Figura 7.** Estrutura cristalina do ligante HSCpy.

#### 4.1.2. Ressonância Magnética Nuclear

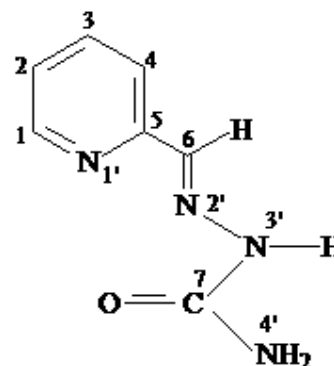
Os espectros de RMN para o ligante HSCpy foram obtidos a 22 °C em soluções contendo DMSO- $d_6$  como solvente e TMS como referência interna. A Tabela 2 apresenta os sinais observados nos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e suas respectivas atribuições, tendo como referência o Esquema 15.

Os sinais observados nos espectros concordam com a estrutura proposta e vão ao encontro do que foi observado na espectroscopia vibracional. Destacam-se os sinais duplos-duplos-dubletos referentes aos hidrogênios aromáticos (8,57; 7,41; 7,87 e 8,10 ppm) e de seus respectivos carbonos (140,0; 123,9; 120,3; 136,9 e 153,1 ppm – este último sem hidrogênio). Ressalta-se ainda a presença do sinal referente ao C7 com deslocamento químico em 157,0 ppm e de um singlete em 10,62 ppm no espectro de  $^1\text{H}$  (posição 3'), os

quais sugerem que, da mesma forma que no estado sólido, o ligante em solução de DMSO-*d*6 apresente uma ligação C=O, encontrando-se na sua forma carbonílica.

**Tabela 2.** Sinais registrados nos espectros de RMN para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para o ligante HSCpy. Numeração referente ao Esquema 15 ao lado.

Posição	$^1\text{H}$ $\delta$	$^{13}\text{C}$ $\delta$
1	8,57 (1H, <i>ddd</i> 4,9; 1,7; 0,9)	140,0
2	7,41 (1H, <i>ddd</i> 6,1; 4,9; 1,2)	123,9
3	7,87 (1H, <i>ddd</i> 8,0; 6,1; 1,7)	120,3
4	8,10 (1H, <i>ddd</i> 8,0; 1,2; 0,9)	136,9
5		153,1
6	7,97 (1H, <i>s</i> )	149,1
7		157,0
3'	10,62 (1H, <i>s</i> )	

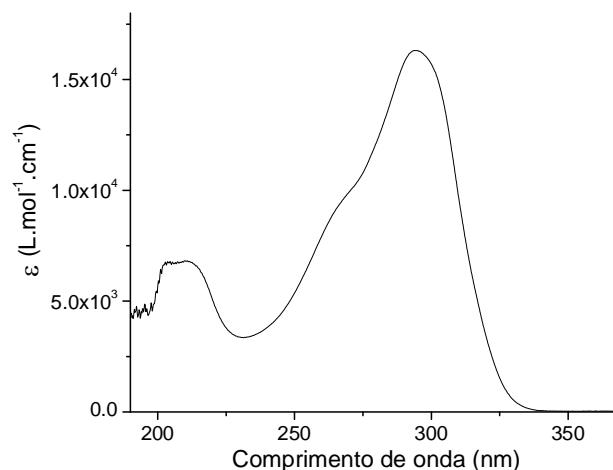


**Esquema 15.** Átomos do ligante HSCpy correspondentes à numeração da Tabela 1.

#### 4.1.3. Espectroscopia eletrônica

A fim de dar suporte às caracterizações dos complexos obtidos a partir do ligante HSCpy, foi registrado o espectro do ligante livre em solução metanólica, o qual está representado na Figura 8.

Podem ser observadas três bandas, em 294 ( $\epsilon = 16.300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), 268 ( $\epsilon = 9.700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) e 210 nm ( $\epsilon = 7.100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  existentes em função da conjugação  $\pi$  observada para este ligante. Não foram observadas bandas na região do visível.



**Figura 8.** Espectro eletrônico do ligante HSCpy em solução metanólica.

#### **4.2. Caracterização dos complexos mononucleares de manganês(II), ferro(II), níquel(II) e cobre(II) com fórmula mínima $[M^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

##### **4.2.1. Condutimetria, espectroscopia vibracional e difratometria de raios X de monocristal**

Nas medidas condutimétricas para a série de complexos  $[M^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , foram observados sempre valores de condutividade molar próximos a  $180 \text{ S.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , coerentes com eletrólitos de proporção 2:1<sup>40</sup> e, portanto, com as estequiometrias aqui propostas para todos os casos.

Os espectros vibracionais dos quatro complexos  $[M^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foram registrados em pastilhas de KBr, e os valores dos números de onda encontrados para as principais bandas estão apresentadas na Tabela 3.

Foram observadas as bandas dos modos de vibração do ligante HSCpy e dos estiramentos M-N e M-O, evidenciando a coordenação do ligante. Destacam-se a banda em  $1100 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de vibração  $\nu\text{Cl-O}$  do contraíon perclorato, a banda na região de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído à presença de água de cristalização e a banda em torno de

1660  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C=O, o que sugere a coordenação do ligante HSCpy na forma carbonilada, tal qual se observa na forma livre desta Base de Schiff.

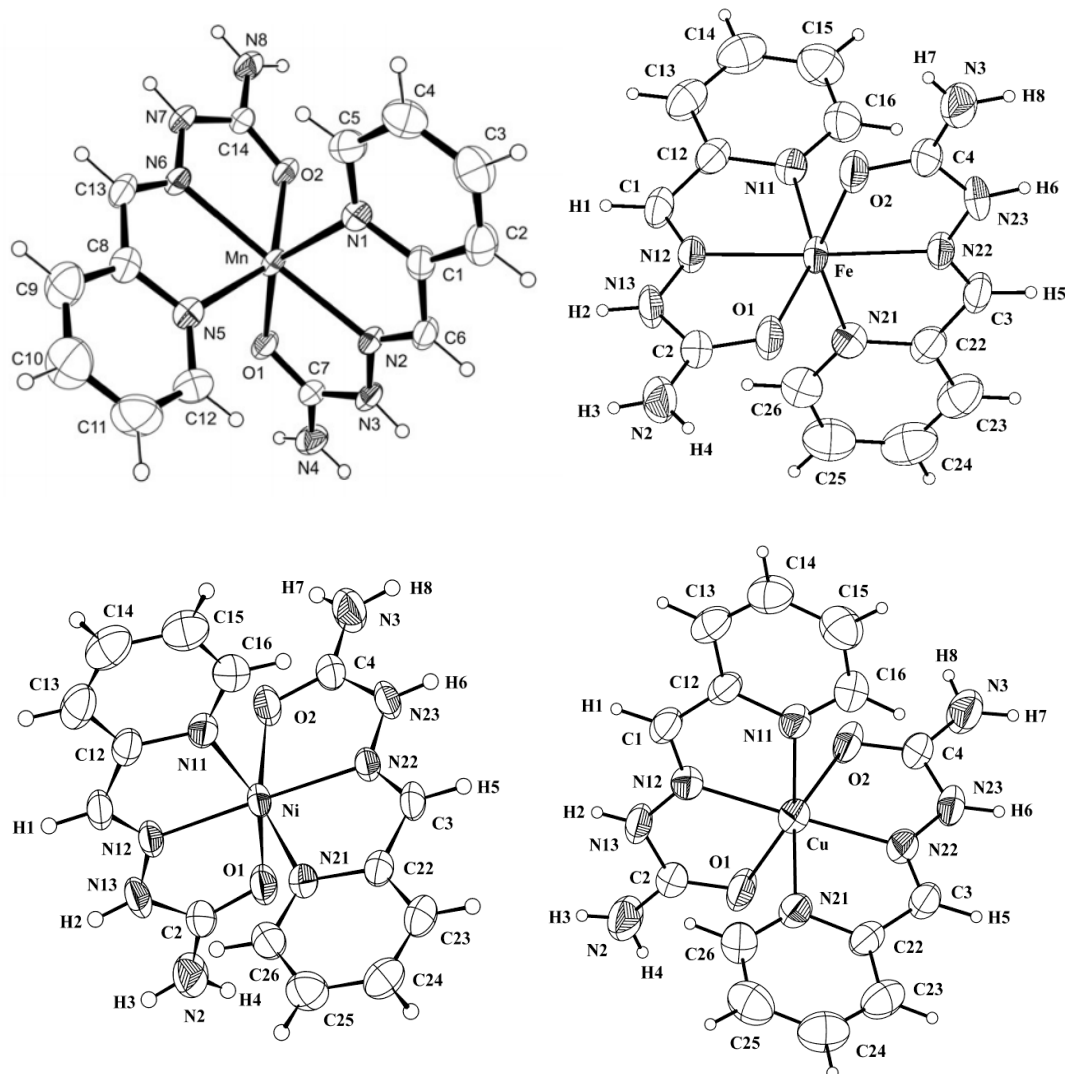
**Tabela 3.** Números de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ) das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos complexos  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e respectivas atribuições.

Modo de vibração	$\text{M}^{\text{II}}$			
	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
Números de onda observados ( $\text{cm}^{-1}$ )				
$\nu\text{O-H}$	3458	3474	3421	3439
$\nu\text{N-H}$	3243	3234	3243	3372
$\nu\text{C=O}$	1678	1659	1668	1663
$\nu\text{C=N}_{\text{Schiff}}$	1630	1639	1623	1626
$\nu\text{C=C}$ e $\nu\text{C=N}$ da piridina	1605 e 1575	1615 e 1581	1528	1604 e 1572
$\delta\text{C-H}_{\text{Schiff}}$	1336	1384	1388	1342
$\nu\text{Cl-O}$	1116	1117	1090	1108
$\nu\text{M-O}$ e $\nu\text{M-N}$	630 e 457	625 e 405	623 e 413	630 e 509

#### 4.2.2. Difractometria de Raios X de monocristal

A Figura 9 apresenta as representações ORTEP para os quatro cátions complexos da série, cujos cristais foram obtidos através da lenta saturação por éter etílico de soluções metanólicas dos complexos ou das soluções-mãe de suas sínteses.

Destaca-se a semelhança entre as estruturas obtidas, podendo-se considerar os quatro complexos isoestruturais. Apenas o complexo de manganês(II) apresenta uma peculiaridade em relação a seus análogos: a troca de uma molécula de água por uma de etanol de cristalização. Considerando-se que os resultados de análise elementar, coletados antes da obtenção da fração cristalina, são mais coerentes com a presença de água e não de etanol, é possível que os processos de formação das frações obtidas – amorfa e cristalina – tenham ocorrido com a inserção de diferentes solventes de cristalização.



**Figura 9.** Representações estruturais dos elipsóides térmicos (50% de probabilidade) para os complexos  $[M(HSCpy)_2](ClO_4)_2 \cdot solv$  ( $M = Mn^{II}, Fe^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$ ;  $solv = H_2O$  (para  $M = Fe^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$ ), etanol (para  $M = Mn^{II}$ )). Os contraíons e solventes de cristalização foram omitidos para facilitar a visualização.

Em relação às estruturas dos cátions complexos, observa-se que todos são hexacoordenados, contendo duas unidades do ligante HSCpy que formam anéis quelatos através dos átomos de nitrogênio, da piridina e da base de Schiff, e do átomo de oxigênio. Uma vez que a estrutura do ligante é muito próxima à planar, as duas unidades posicionam-se de forma quase perpendicular entre si. A Tabela 4 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para esta série de complexos.



**Tabela 4.** Principais comprimentos e ângulos de ligação observados para a série de complexos  $[M(HSCpy)_2](ClO_4)_2 \cdot \text{solv}$  ( $M = Mn^{II}, Fe^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$ ;  $\text{solv} = H_2O$  (para  $M = Fe^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$ ), etanol (para  $M = Mn^{II}$ )).

	$M^{II}$			
	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$
<b>Raio iônico (hexacoordenação)<sup>41</sup></b>	97 pm	92 pm	83 pm	87 pm
<b>Comprimentos de ligação</b>				
M-N(py)	2,270 / 2,276 Å	2,215 / 2,197 Å	2,105 / 2,090 Å	2,163 / 2,149 Å
M-N(Schiff)	2,221 / 2,204 Å	2,112 / 2,116 Å	1,993 / 1,998 Å	1,973 / 1,961 Å
M-O	2,182 / 2,161 Å	2,113 / 2,137 Å	2,131 / 2,142 Å	2,234 / 2,187 Å
C-O	1,245 / 1,250 Å	1,247 / 1,247 Å	1,240 / 1,247 Å	1,229 / 1,231 Å
<b>Ângulos de ligação</b>				
N(py)-M-O (mordida total do ligante HSCpy)	141,72° / 141,95°	147,34° / 147,33°	154,12° / 154,25°	152,54° / 153,83°
N(py)-M-N'(py)	91,48°	89,79°	95,21°	97,05°
O-M-O'	96,01°	96,19°	91,13°	90,45°
N(Schiff)-M-N'(Schiff)	166,86°	169,42°	178,61°	178,47°

Através da Figura 9 e dos dados da Tabela 4 acima, é possível inferir uma geometria próxima à octaédrica para estes complexos, com distorções maiores ou menores em relação ao octaedro para cada metal de transição estudado. O complexo de níquel(II) é o que apresenta comprimentos de ligação envolvendo o centro metálico mais semelhantes entre si. Da mesma forma, este é o complexo com o ângulo envolvendo a mordida total do ligante HSCpy – o ângulo N(Schiff)-M-N'(Schiff) – mais próximo a 180°. Isto significa que sua estrutura é a mais próxima ao octaedro, em concordância com a Teoria de Campo Cristalino, que prevê que sistemas  $d^3$  e  $d^8$  apresentam a máxima energia de estabilização de campo cristalino em simetria octaédrica em campo fraco.

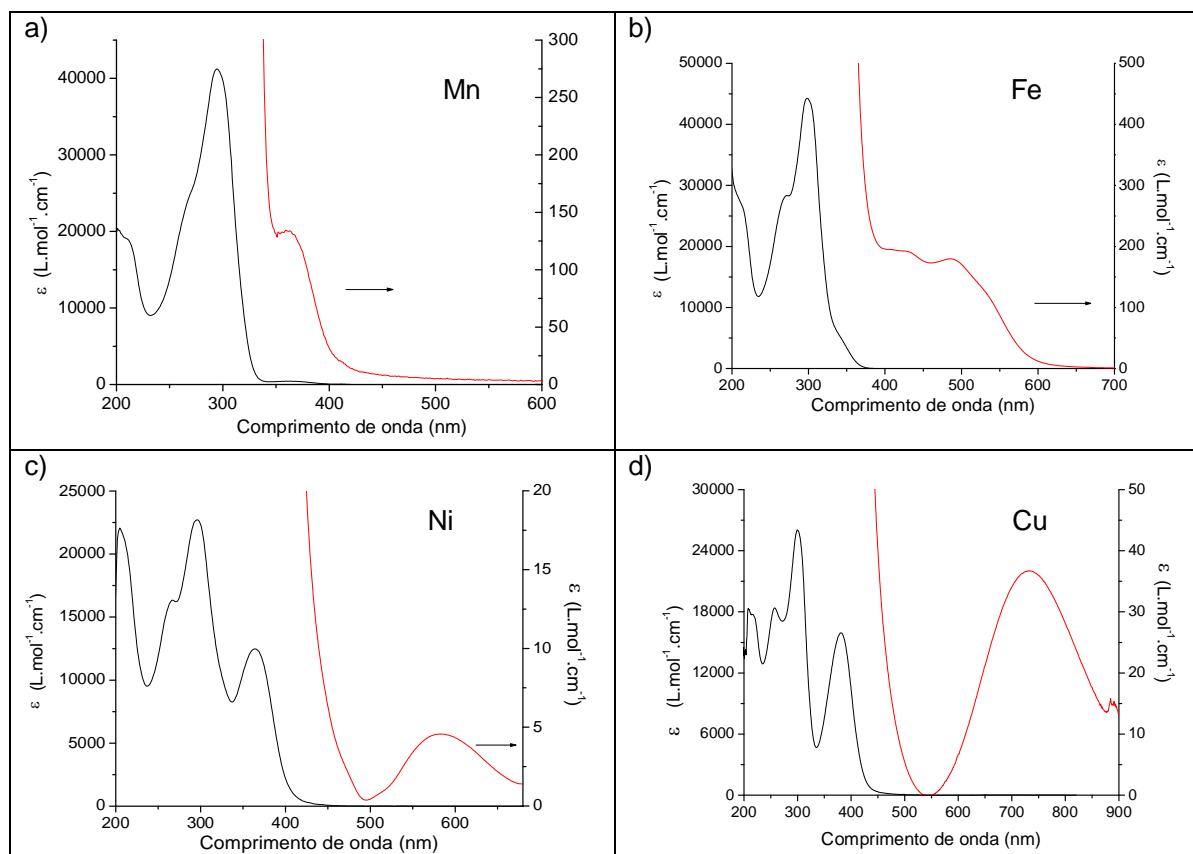
À medida que se aumenta o raio iônico dos metais, observam-se desvios crescentes em relação à geometria octaédrica. Quando comparados aos valores observados para os ângulos de ligação nos complexos de níquel(II) e manganês(II), por exemplo, observa-se uma diferença expressiva. Os ângulos N(py)-M-O (que representam a mordida total do ligante) são de 154° para o complexo de níquel(II) e de 142° para o análogo de manganês(II), e servem para ilustrar o efeito do raio iônico dos centros metálicos sobre a distorção da sua geometria. A diferença de 14 pm entre os raios produz tensão nos anéis quelatos e leva à redução do ângulo. Além deste ângulo, o fragmento N(Schiff)-M-N(Schiff) quando  $M=\text{Ni}^{\text{II}}$  é quase linear (com ângulo de 178,61°), ao passo que quando  $M=\text{Mn}^{\text{II}}$ , o ângulo é reduzido para 166,68°, distorcendo significativamente a geometria do átomo central em relação ao octaedro regular.

Da mesma forma, observam-se diferenças nos comprimentos de ligação entre os complexos. Além de possuir maior raio iônico, o íon  $\text{Mn}^{2+}$  spin alto não apresenta energia de estabilização de campo cristalino e possui, portanto, demanda estérica menor, justificando maiores comprimentos e menor força das ligações envolvendo o centro metálico.

Especificamente para o complexo de cobre(II), observa-se o achatamento das ligações Cu-N(Schiff) em relação às demais, atribuído ao efeito Jahn-Teller usual para sistemas  $d^9$ .

#### 4.2.3. Espectroscopia eletrônica

Foram obtidos os espectros eletrônicos para os quatro complexos com fórmula mínima  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em metanol, os quais estão representados na Figura 10.



**Figura 10.** Espectros eletrônicos dos complexos  $[M^{II}(HSCpy)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  registrados em metanol.  $M^{II} = Mn^{II}$  (a),  $Fe^{II}$  (b),  $Ni^{II}$  (c) e  $Cu^{II}$  (d). As linhas em preto são referentes à escala encontrada do lado esquerdo e as linhas em vermelho referem-se às escalas do lado direito.

Para todos os complexos, foram observadas as bandas atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  internas do ligante HSCpy na região entre 200 e 300 nm, tal qual observado na Figura 8 discutida anteriormente. Observou-se ainda bandas atribuídas a transferências de carga do metal para o ligante nos espectros dos complexos de ferro(II) (em 350 nm), níquel(II) (em 364 nm) e cobre(II) (em 382 nm).

As bandas observadas na região do visível foram atribuídas a transições de campo ligante nos quatro complexos. Para o complexo de manganês(II) uma única transição de campo ligante foi observada através de uma banda de pequena intensidade em 362 nm ( $\epsilon = 133 L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$ ), coerente com uma configuração  $d^5$  spin alto sem transições d-d permitidas. Da mesma forma, no espectro eletrônico do complexo de níquel(II), uma única banda em 584 nm foi observada. Para o complexo de ferro(II), observou-se cinco

bandas em sobreposição: em 392, 430, 478, 522 e 600 nm. Finalmente, no espectro do complexo de cobre(II) observou-se uma banda alargada em 733 nm, atribuída ao conjunto de transições de campo ligante  $(xz, yz) \rightarrow x^2-y^2$ ,  $xy \rightarrow x^2-y^2$  e  $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ , típico para complexos com este metal de transição.

#### 4.2.4. Susceptibilidade magnética, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear e espectroscopia Mössbauer

A fim de melhor compreender as propriedades magnéticas e eletrônicas destes complexos mononucleares, medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas para todos os produtos preparados, além de outras análises específicas pertinentes para cada metal de transição presente.

A Tabela 5 apresenta os valores dos momentos magnéticos efetivos obtidos para os complexos, medidos no estado sólido.

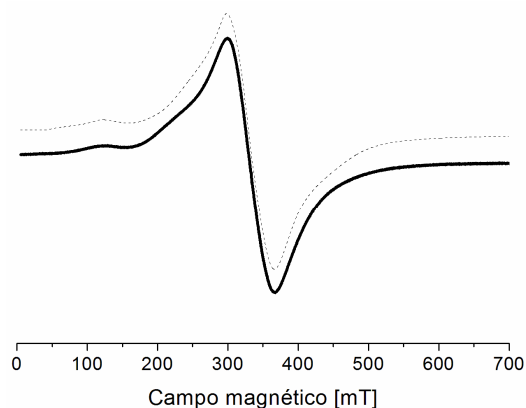
**Tabela 5.** Valores de momento magnético efetivo e respectivos valores esperados para o momento magnético spin-only para os complexos da série  $[M^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Complexo	$\mu_{\text{eff}}$	$\mu_{\text{spin-only}}$
$[\text{Mn}^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,32 $\mu_B$	5,90 $\mu_B$
$[\text{Fe}^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,74 $\mu_B$	4,90 $\mu_B$
$[\text{Ni}^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,07 $\mu_B$	2,83 $\mu_B$
$[\text{Cu}^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,82 $\mu_B$	1,73 $\mu_B$

Observou-se que os valores de momento magnético efetivo obtidos foram sempre coerentes com a presença de um único centro metálico, com configuração de spin alto para manganês(II) e ferro(II) ( $d^5$  e  $d^6$ , respectivamente), 2 elétrons desemparelhados para níquel(II) ( $d^8$ ) e 1 elétron desemparelhado para cobre(II) ( $d^9$ ).

A fim de confirmar as informações obtidas pelas medidas de susceptibilidade magnética, os complexos de manganês(II), níquel(II) e cobre(II) foram submetidos a análises de ressonância paramagnética eletrônica.

O espectro de RPE registrado para o complexo de manganês(II) em solução metanólica congelada a 77 K exibiu uma linha alargada com ombros em  $g \sim 2,0$  e um sinal menos intenso em  $g \sim 5,6$ , como representado na Figura 11. Não se observou desdobramento hiperfino. Para a simulação, cuja correlação com o resultado experimental foi de 0,997, o hamiltoniano de spin com  $S = 5/2$  gerou os parâmetros apresentados na Tabela 3. A rombicidade dos tensores  $g$  e  $D$  reflete a distorção do ambiente octaédrico, ao encontro do que foi observado nos resultados da cristalografia. Da mesma forma, os resultados da simulação concordam com a proposta de um centro de manganês(II) em estado de spin alto, conforme constatado através do valor do momento magnético efetivo.

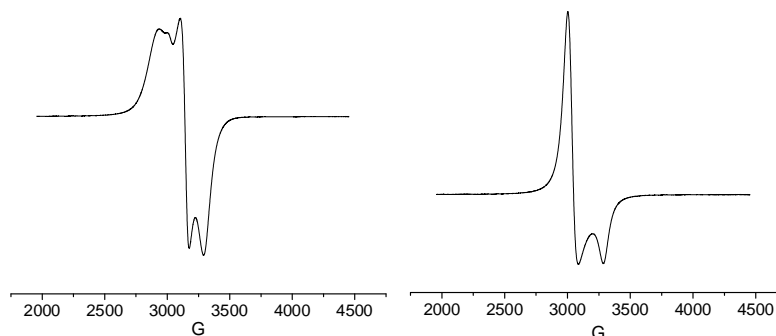


**Figura 11.** Espectros de RPE experimental e simulado (linha pontilhada) para o complexo  $[\text{Mn}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em solução metanólica congelada a 77 K.

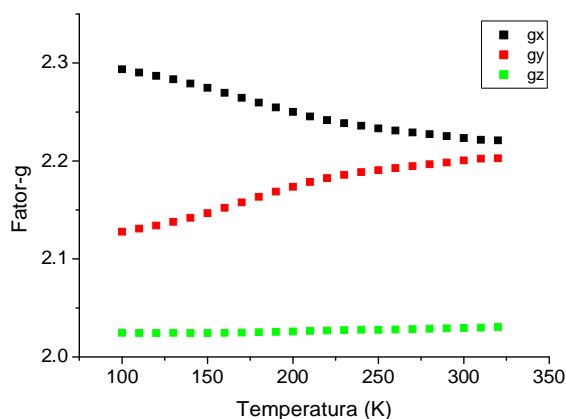
**Tabela 6.** Parâmetros para simulação do espectro de RPE do complexo  $[\text{Mn}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$g_x$	$g_y$	$g_z$	$A$ [MHz]	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda = E/D$	$DS$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2.057	1.997	2.029	269.7	0.048	0.016	1/3	0.084

Para o complexo de cobre(II), foram registrados espectros no estado sólido e também em solução metanólica. Para a amostra no estado sólido, foram obtidos diversos espectros com variação de temperatura. As Figuras 12 e 13 representam os espectros obtidos a 100 K e 320 K, e a Figura 13 apresenta o gráfico da variação dos fatores  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$  com a temperatura.



**Figura 12.** Espectros de RPE experimentais obtidos para o complexo  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  no estado sólido a 110 K (esquerda) e 320 K.



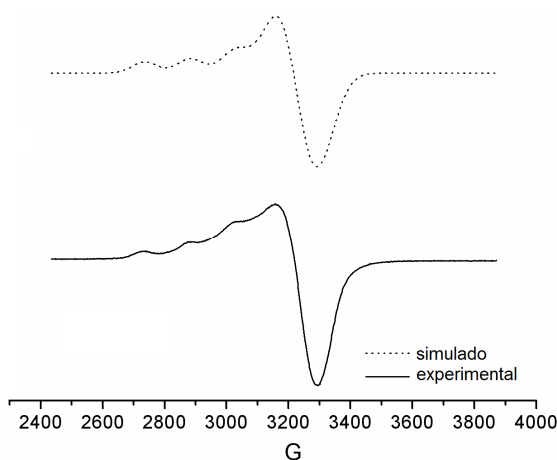
**Figura 13.** Valores de  $g$  obtidos através dos espectros de RPE experimentais obtidos para o complexo  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  no estado sólido com temperatura variando de 110 K (esquerda) a 320 K.

Para o espectro registrado a 298 K, temperatura próxima àquela em que foi determinada a estrutura do complexo por difratometria de raios X de monocristal, foram observados valores de  $g_{\parallel} = 2,030$  e  $g_{\perp} = 2,212$  ( $g_{\perp}$  calculado através da média aritmética dos

valores de  $g_x$  e  $g_y$ ). Esta condição para o estado sólido, onde  $g_{\perp} > g_{\parallel}$ , está de acordo com as observações feitas através da estrutura cristalina do complexo, de que a distorção tetragonal neste composto manifesta-se pelo achatamento das ligações axiais.

Além disso, é possível perceber uma grande diferença entre os perfis espectrais com a diferença de 210 K nas condições experimentais. Observou-se através do gráfico representado na Figura 13 que os valores de  $g_z$  se mantêm praticamente constantes com o gradiente de temperatura, e que este é totalmente diferenciável de  $g_x$  e  $g_y$  a 320 K – o que reflete o comportamento esperado para sistemas de cobre(II) com distorção tetragonal. Contudo, os valores de  $g_x$  e  $g_y$  diferenciam-se gradativamente à medida que a temperatura diminui. A extrapolação para temperaturas inferiores sugere que haja uma estabilização dos valores de  $g_x$  e  $g_z$ , e de que o valor de  $g_y$  se aproxima ao de  $g_z$ , configurando o eixo x como novo eixo preferencial de distorção tetragonal a baixa temperatura. Nesta nova condição, o valor de  $g_x$  (agora  $g_{\parallel}$ ) superior aos valores de  $g_z$  e  $g_y$  (agora  $g_{\perp}$ ), sugere que a nova conformação estrutural seja preferencialmente alongada<sup>42</sup>.

O espectro obtido em solução metanólica congelada a 77 K está representado na Figura 14.



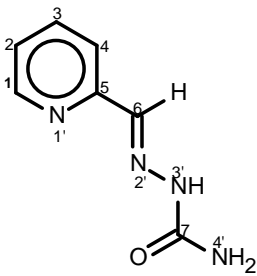
**Figura 14.** Espectros de RPE experimental e simulado para o complexo  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em solução metanólica congelada a 77 K.

O espectro simulado apresenta os parâmetros  $A_{\parallel} = 155 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2,28$  e  $g_{\perp} = 2,085$ . A ausência da transição de campo-metade é coerente com a

mononuclearidade apontada pela cristalografia e pelas medidas de susceptibilidade magnética. Neste espectro, as quatro linhas típicas do desdobramento hiperfino esperadas para um centro paramagnético de cobre(II) em simetria axial com alongamento em z podem ser observadas através do valor de  $g_{\parallel}$  maior que o de  $g_{\perp}$ . Salienta-se que no estado sólido tanto a análise por EPR quanto por difração de raios X de monocristal revelaram uma estrutura achatada, evidenciando as diferenças entre o comportamento do complexo no sólido e em solução.

Para o complexo de níquel(II) foi possível registrar espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  em solução dentro da janela usualmente utilizada para amostras diamagnéticas. Os espectros foram então registrados a uma temperatura de 22 °C em soluções contendo DMSO- $d_6$  como solvente e TMS como referência interna. A Tabela 7 apresenta os sinais nos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do complexo, em comparação aos obtidos para o ligante livre nas mesmas condições.

**Tabela 7.** Sinais registrados nos espectros de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) para o ligante HSCpy e para o cátion complexo  $[\text{Ni}(\text{HSCpy})_2]^{2+}$ . Numeração referente ao Esquema ao lado.

Posição	HSCpy		$[\text{Ni}(\text{HSCpy})_2]^{2+}$		Numeração correspondente
	$^1\text{H}$ $\delta$	$^{13}\text{C}$ $\delta$	$^1\text{H}$ $\delta$	$^{13}\text{C}$ $\delta$	
1	8,57 (1H, <i>ddd</i> 4,9; 1,7; 0,9)	140,0	8,58 (1H, <i>brs</i> )	139,3	
2	7,41 (1H, <i>ddd</i> 6,1; 4,9; 1,2)	123,9	7,44 (1H, <i>brs</i> )	124,0	
3	7,87 (1H, <i>ddd</i> 8,0; 6,1; 1,7)	120,3	7,92 (1H, <i>brs</i> )	120,6	
4	8,10 (1H, <i>ddd</i> 8,0; 1,2; 0,9)	136,9	8,11 (1H, <i>brs</i> )	137,5	
5		153,1		152,5	
6	7,97 (1H, <i>s</i> )	149,1	7,97 (1H, <i>brs</i> )	148,5	
7		157,0		157,0	
3'	10,62 (1H, <i>s</i> )		10,64 (1H, <i>brs</i> )		



Quando são comparados os deslocamentos químicos observados para o complexo com aqueles observados para o ligante livre, observa-se no espectro de  $^1\text{H}$  o alargamento e uma discreta mudança de posição dos sinais para a região de maior frequência em relação ao espectro do ligante livre. Essa diferença é justificada pela doação de elétrons do ligante para o metal. No espectro de  $^{13}\text{C}$  do complexo, pequenas variações nos deslocamentos químicos dos carbonos C1, C5 e C6 para a região de menor frequência foram observadas, enquanto C2, C3 e C4 apresentaram variações muito pequenas para maiores frequências e C7 manteve-se constante em relação ao espectro do ligante livre. Esses resultados estão de acordo com a formação do complexo e também com a interpretação de que a distribuição de cargas entre ligante e metal ocorre de forma quase equivalente nos dois sentidos (doação ligante $\rightarrow$ metal e retrodoação metal $\rightarrow$ ligante).

Cabe ainda ressaltar que o fato de ter sido possível registrar o espectro de RMN deste complexo observando os sinais na faixa usual de deslocamento químico (0 a 10 ppm para  $^1\text{H}$  e 0 a 200 ppm para  $^{13}\text{C}$ ) sugere a ausência de elétrons desemparelhados na amostra, uma vez que a presença de paramagnetos causaria alargamento e deslocamento intenso dos sinais. Conclui-se, portanto, que o complexo de níquel(II) em metanol analisado por RMN seja diamagnético.

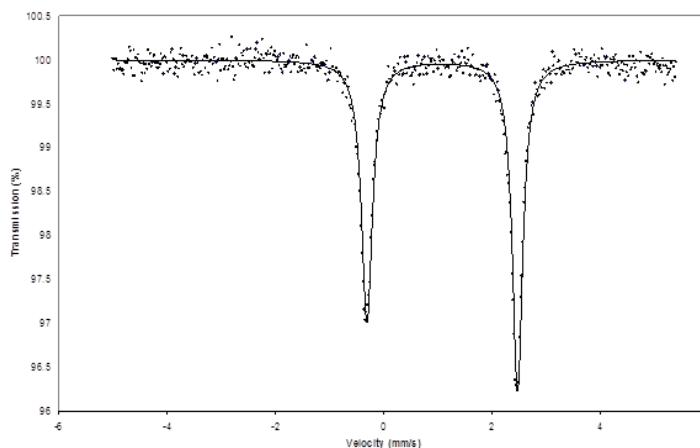
A fim de compreender melhor este comportamento, foram também registrados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica do complexo no estado sólido e em soluções contendo metanol e DMSO como solventes. Em conformidade com o que foi observado no espectro de RMN e nas medidas de susceptibilidade magnética, o complexo se mostrou RPE-ativo no estado sólido, enquanto que em solução, apenas sinais muito pouco intensos foram observados, podendo ser atribuídos à presença de impurezas na amostra e/ou uma pequena fração do complexo que tenha se mantido paramagnética mesmo em solução, em concentração insignificante para ser detectada nas análises de RMN.

Considerando estes fatores, é possível que nas condições dos experimentos tenha ocorrido o emparelhamento dos elétrons do centro metálico, provavelmente em função de

uma relaxação das ligações em solução que levou a uma nova conformação estrutural, diamagnética. Uma possibilidade para a nova conformação é o desligamento de pelo menos um dos oxigênios do ligante HSCpy, levando à pentacoordenação – de forma semelhante ao complexo de cobre(II) discutido na seção 4.5 adiante – ou a uma geometria quadrado planar, no caso do desligamento dos oxigênios das duas unidades do ligantes. Essa possibilidade tem suporte no valor do deslocamento químico de C7, que é o único valor idêntico ao observado para o ligante livre. Outra forma possível de rearranjo estrutural em solução pode estar associada à substituição de alguns átomos doadores por moléculas de solvente através de ligações mais longas que as demais, levando a uma conformação menos simétrica do que aquela observada no estado sólido.

Ainda que se considere que esse comportamento seja inusitado, uma vez que o ligante HSCpy forma bisquelatos, e seria esperada rigidez de geometria e ligações mais inertes, um caráter dinâmico das ligações com o ligante HSCpy foi observado também para o complexo de cobre(II) discutido acima, sendo que naquele caso o dinamismo das ligações foi observado mesmo no estado sólido. Outras evidências do caráter flexível das ligações entre o ligante HSCpy e os metais de transição estudados serão discutidas nas próximas seções.

Para o complexo de ferro(II), finalmente, foi registrado o espectro Mössbauer, o qual está representado na Figura 15.



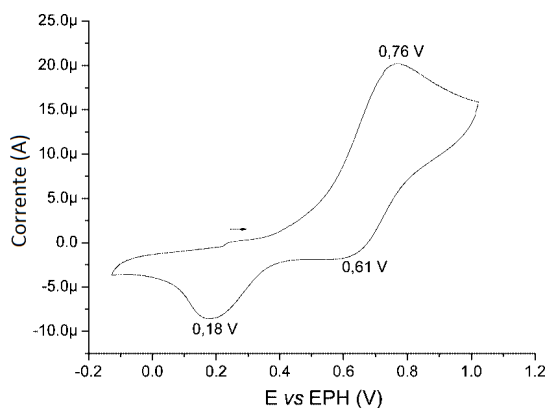
**Figura 15.** Espectro Mössbauer do complexo  $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  registrado a 80 K.

O espectro registrado a 80 K exibiu um dubleto com deslocamento isomérico de 1,06 mm.s<sup>-1</sup> e um desdobramento de quadrupolo de 2,78 mm.s<sup>-1</sup>, dentro da faixa descrita na literatura<sup>43</sup> para complexos com uma configuração de ferro(II) spin alto (deslocamento isomérico: 0,6 a 1,7 mm.s<sup>-1</sup> e desdobramento de quadrupolo: 1,0 a 4,5 mm.s<sup>-1</sup>), concordante portanto com os resultados das medidas de susceptibilidade magnética. A concordância entre as duas técnicas e a ausência de outros sinais no espectro Mössbauer indica que o ferro encontra-se em um único estado de oxidação e de spin, além de comprovar a qualidade do material analisado, pois esta análise exige amostras de alta pureza.

#### 4.2.5. Voltametria cíclica

Todos os complexos da série [M<sup>II</sup>(HSCpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O tiveram seus comportamentos eletroquímicos avaliados, porém apenas os complexos de ferro(II) e cobre(II) exibiram picos voltamétricos atribuídos a processos eletroquímicos na janela estudada. Cabe salientar que o ligante livre não exibiu processos de oxi-redução na janela de -2 a 2 V.

Tanto para cobre(II) como para ferro(II), os voltamogramas foram obtidos em solução aquosa, contendo KCl como eletrólito, e o voltamograma do complexo de Fe<sup>II</sup> está apresentado na Figura 16. Para este caso, foram observados um processo oxidativo com E = 0,76 V vs EPH, atribuído ao par Fe<sup>II</sup>→Fe<sup>III</sup> e dois processos redutivos, com E = 0,61 V e 0,18 V vs EPH.



**Figura 16.** Voltamograma cíclico do complexo [Fe(HSCpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O vs. EPH, em solução aquosa contendo KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito.

Para o complexo de cobre(II), o voltamograma cíclico em água exibiu apenas um processo irreversível em  $-0.02\text{ V}$  vs EPH, atribuído ao processo  $\text{Cu}^{\text{II}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ .

Considerando-se que dois dos três átomos doadores do ligante HSCpy são nitrogênios, que possuem caráter intermediário na escala de Pearson, este ligante provavelmente estabiliza com maior eficiência íons com número de oxidação  $2+$  em comparação aos ácidos duros das formas oxidadas dos metais de transição estudados. Isso pode explicar a ausência de processos eletroquímicos para os complexos contendo  $\text{Mn}^{\text{II}}$  e  $\text{Ni}^{\text{II}}$  dentro da janela ensaiada ( $-1,8\text{ V}$  a  $1,8\text{ V}$  em metanol contendo  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  como eletrólito), bem como a irreversibilidade do processo redox para o complexo com ferro(II). É possível que o complexo de ferro(II) sofra algum tipo de dissociação associada à oxidação, ainda que parcial, levando inclusive à formação de mais de uma espécie de ferro(III), evidenciado pela presença dos dois processos de redução em  $+0,61$  e  $+0,18\text{ V}$  observados no voltamograma da Figura 16.

Para o complexo de cobre(II), a irreversibilidade da redução está possivelmente relacionada à velocidade da transferência do elétron. Enquanto sistemas  $d^9$  ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) apresentam tipicamente ambientes octaédricos tetragonalmente distorcidos, as configurações  $d^{10}$  ( $\text{Cu}^{\text{I}}$ ) preferem geometrias tetraédricas. Neste caso, a reorganização da geometria gera uma barreira energética que dá ao processo o caráter irreversível observado. Além disso, como  $\text{Cu}^{\text{I}}$  é um ácido mais macio na escala de Pearson, a forma reduzida pode ter sua formação favorecida por uma maior afinidade com o ligante HSCpy, de maneira semelhante aos demais íons metálicos estudados.

### **4.3. Caracterização do complexo mononuclear $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$**

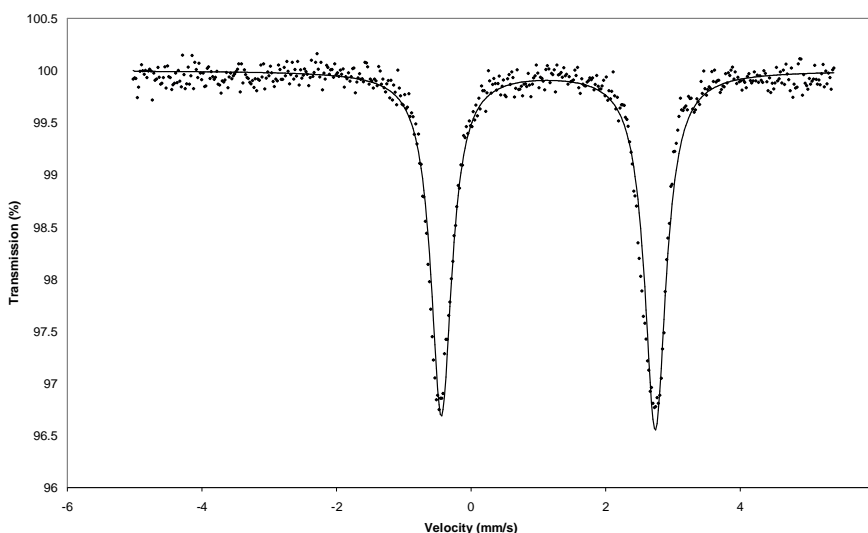
#### **4.3.1. Espectroscopia vibracional**

No espectro vibracional para o complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  registrado em pastilha de KBr destacam-se as bandas nos seguintes comprimentos de onda:  $3292$  ( $\nu\text{N-H}$ ),  $1665$

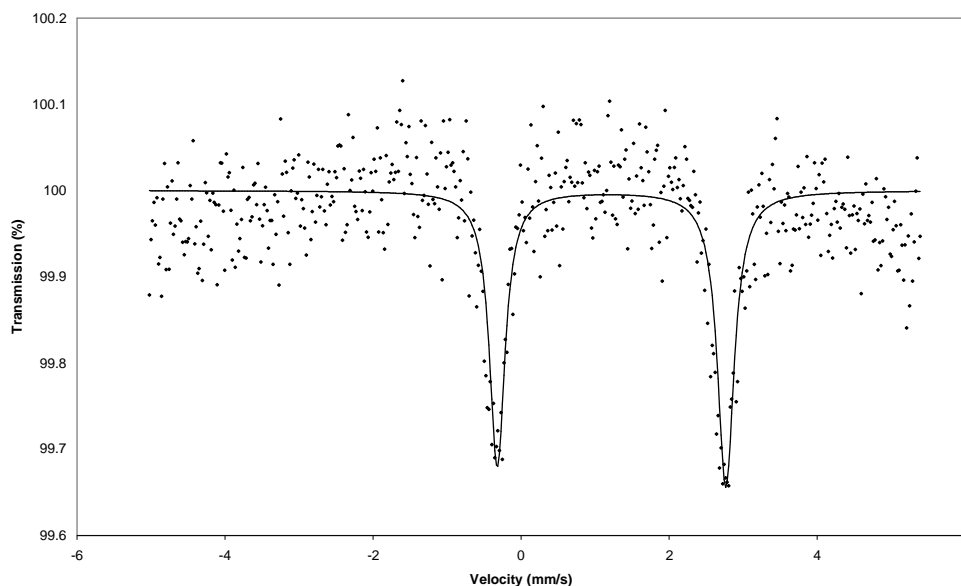
( $\nu\text{C=O}$ ), 1626 ( $\nu\text{C=N}_{\text{Schiff}}$ ), 1591 e 1529 (estiramentos da piridina), 1379 ( $\delta\text{C-H}_{\text{azometina}}$ ), 634 ( $\nu\text{Fe-O}$ ) e 415  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Fe-N}$ ). Destaca-se aqui a presença de uma banda de estiramento  $\text{C=O}$ , evidenciando novamente a presença do ligante HSCpy em sua forma neutra e carbonilada.

#### 4.3.2. Espectroscopia Mössbauer, susceptibilidade magnética e voltametria cíclica

Foram registrados espectros Mössbauer do complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  no estado sólido e em solução metanólica a fim de verificar a estabilidade da estrutura em solução. Os espectros obtidos estão representados nas Figuras 17 e 18. Ambos os espectros exibem dubletos bastante definidos e o espectro obtido para o sólido apresentou valores de deslocamento isomérico de 1,13  $\text{mm.s}^{-1}$  e desdobramento de quadrupolo de 3,18  $\text{mm.s}^{-1}$  – valores semelhantes aos observados no espectro em solução metanólica congelada: 1,20  $\text{mm.s}^{-1}$  e 3,09  $\text{mm.s}^{-1}$ .



**Figura 17.** Espectro Mössbauer obtido para o complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  no estado sólido a 80 K.

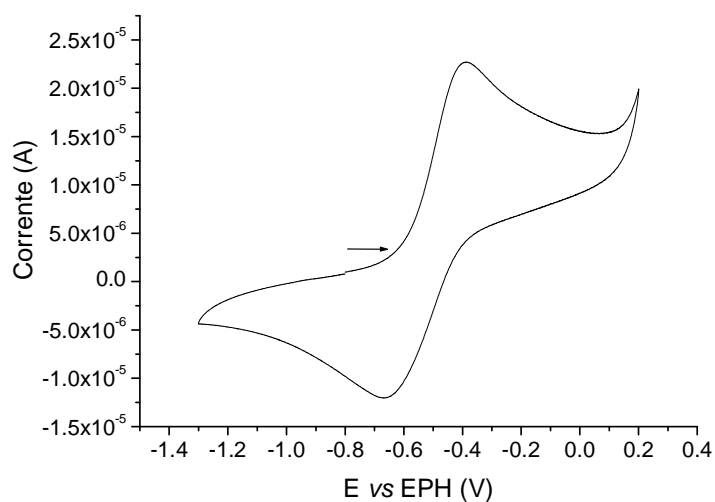


**Figura 18.** Espectro Mössbauer obtido para o complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  em solução metanólica congelada, a 80 K.

Os valores obtidos, bem como o fato de não haver dependência significativa do desdobramento de quadrupolo com a temperatura são coerentes com a presença de um íon de ferro(II) com configuração  $d^6$  spin alto<sup>43</sup>. O valor do momento magnético efetivo de  $5,31 \mu_B$  encontrado nas medidas de susceptibilidade magnética para amostra no estado sólido também está de acordo com esta atribuição. Além disso, a semelhança dos parâmetros do espectro Mössbauer em solução metanólica e no estado sólido sugere a manutenção da estrutura do composto na presença deste solvente.

O voltamograma obtido para o complexo em solução metanólica contendo  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  como eletrólito está apresentado na Figura 19.

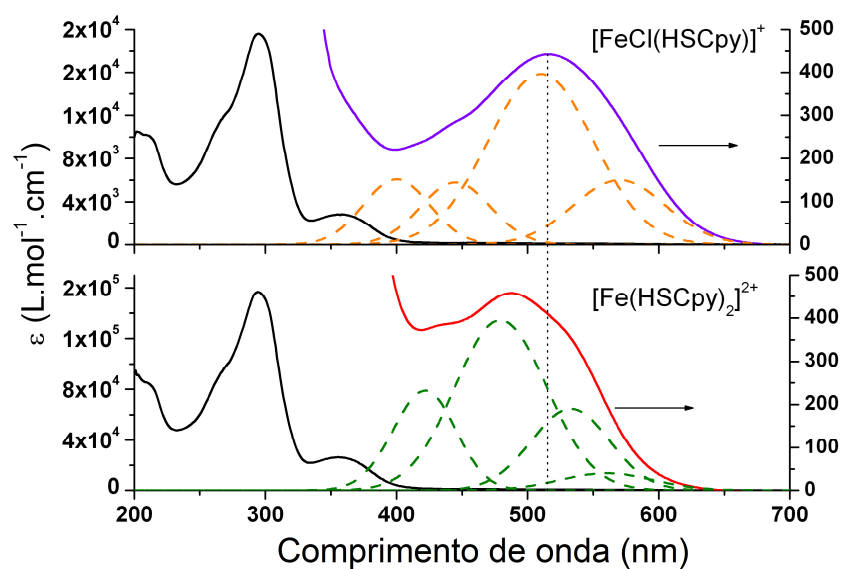
Foi observado apenas um sinal com  $E_{1/2} = -0,31 \text{ V}$  vs EPH, que pode ser atribuído ao processo quase-reversível  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  ( $\Delta E = 0,28 \text{ V}$ ). A presença de apenas um par de ondas na região estudada é coerente com a manutenção da composição do complexo em solução de metanol. Este resultado está de acordo, portanto, com os resultados da espectroscopia Mössbauer e das medidas de susceptibilidade magnética.



**Figura 19.** Voltamograma cíclico do complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , em solução metanólica contendo  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  como eletrólito.

#### 4.3.3. Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico do complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  está representado na Figura 20, juntamente ao espectro do complexo  $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , para comparação. As deconvoluções espectrais foram realizadas utilizando funções bigaussianas.



**Figura 20.** Espectros eletrônicos dos complexos  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  e  $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em solução metanólica.

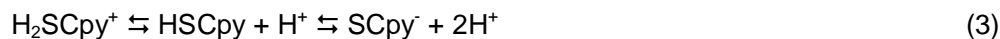
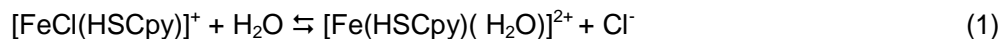
Os dois espectros foram obtidos em solução metanólica. O espectro registrado em amostra sólida do complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  apresentou o mesmo conjunto de bandas, indicando novamente que a estrutura é estável em metanol. No espectro em solução registrado para  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$ , foram observadas bandas em 210, 269 e 294 nm atribuídas às transições internas  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante HSCpy, da mesma forma que no complexo  $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Há ainda uma banda em 350 nm atribuída a uma transferência de carga do metal para o ligante. Tal atribuição está de acordo com as observações publicadas anteriormente por Zerner e colaboradores<sup>44</sup> acerca da caracterização do complexo diaquo(2,6-diacetilpiridina)-bis-(semicarbazona)ferro(II) – que contém um íon de ferro(II) no mesmo estado de spin (quinteto) que o complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  –, realizada através de cálculos mecânico-quânticos semiempíricos.

A distinção entre os dois complexos de ferro(II) é observada na região visível do espectro, onde ocorrem as transições de campo ligante. Pode-se notar que, no complexo contendo cloreto coordenado, há um deslocamento batocrômico da banda larga em comparação ao  $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2]^{2+}$ . Considerando-se a natureza dos átomos doadores na primeira esfera de coordenação do íon de ferro(II), este comportamento é coerente com uma geometria tetraédrica, que proporciona uma menor estabilização de campo cristalino ao complexo. A proposta de composição para o complexo de ferro(II) teve suporte dos resultados do espectro de massa, conforme descreveremos a seguir.

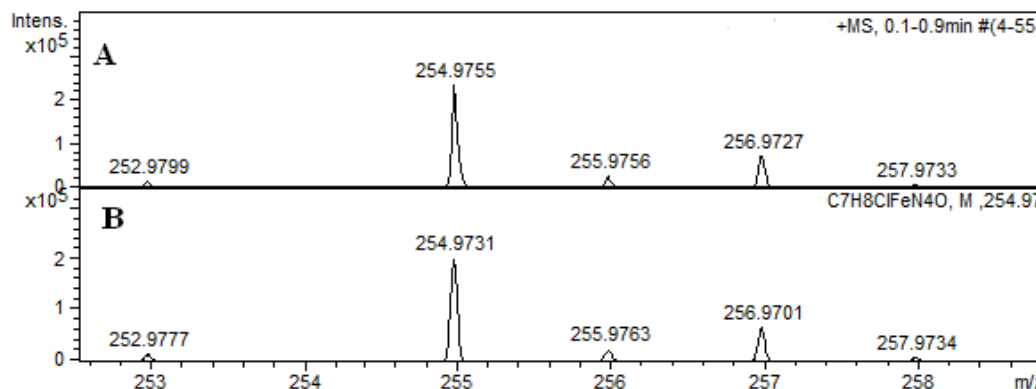
#### 4.3.4. Espectroscopia de massa

Os espectros de massa experimental e simulado para o complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  estão representados nas Figuras 21 e 22, e exibem dois picos importantes – em  $m/z = 254,97$  e  $383,07$ . O primeiro pico foi atribuído à formação do íon  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{HSCpy})]^+$ , esperado quando da dissociação do contraíon  $\text{Cl}^-$  no momento da dissolução da amostra em uma mistura acetonitrila/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, v/v). O pico em  $383,07$  pode ser atribuído à formação da espécie  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SCpy})(\text{HSCpy})]^+$ , de acordo com as equações abaixo:

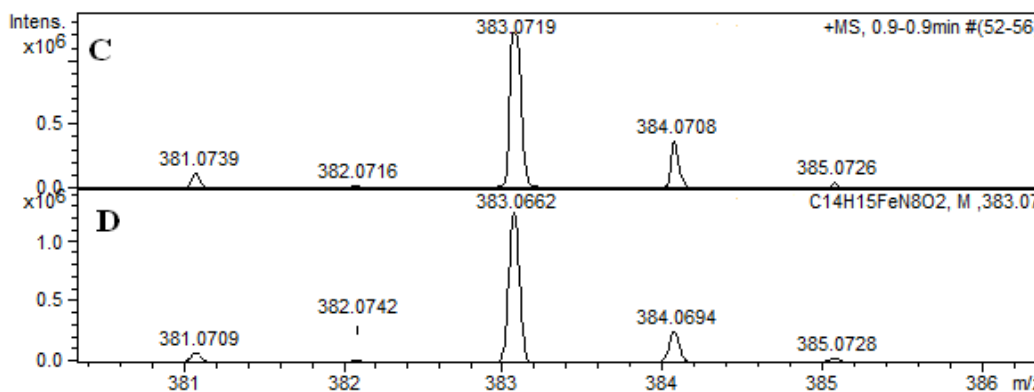




A proposta é de que haja a dissociação dos ligantes  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HSCpy}$ , acompanhada da formação de espécies protonadas e desprotonadas do ligante  $\text{HSCpy}$  ( $\text{H}_2\text{SCpy}^+$  e  $\text{SCpy}^-$ ). A presença de moléculas de ligante livre na solução leva à formação do complexo  $[\text{Fe}(\text{SCpy})(\text{HSCpy})]^+$ , com relação  $m/z = 383,07$ . Cabe comentar que o procedimento de preparação da amostra inclui a adição de ácido fórmico à solução, o que justifica o equilíbrio ácido-base descrito nas equações (2) e (3). Além disso, destaca-se a boa correlação entre os espectros experimental e simulado, representados nas Figuras 21 e 22.



**Figura 21.** Espectros de massas experimental (A) e simulado(B) referentes à formação do íon  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]^+$ .

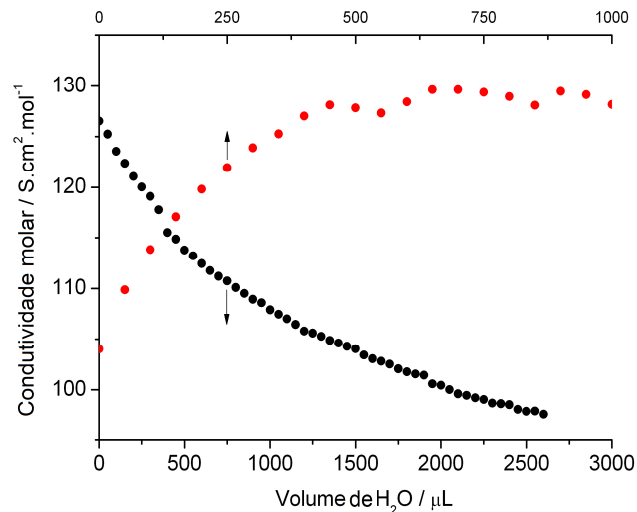


**Figura 22.** Espectros de massas experimental (C) e simulado(D) referentes à formação do íon  $[\text{Fe}(\text{SCpy})(\text{HSCpy})]^+$ .

#### 4.3.5. Ensaio de reatividade em água

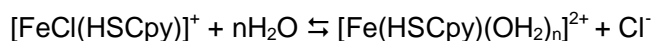
A fim de melhor compreender o comportamento do complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  em solução, foram realizados experimentos de condutimetria e espectroscopia eletrônica em que soluções metanólicas foram submetidas a adições sucessivas de água. O solvente de partida – metanol – foi escolhido em razão dos resultados da espectroscopia Mössbauer e eletrônica, a partir dos quais foi possível inferir que a estrutura do complexo não sofreu modificações observáveis na presença desse solvente.

O valor obtido para a condutividade molar do complexo em metanol foi de  $111,0 \text{ S.cm}^2\text{mol}^{-1}$  a 298 K, coerente com um eletrólito 1:1 e, portanto, de acordo com a estequiometria aqui proposta. De forma independente, soluções de concentração milimolar do complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  e de acetato de sódio em metanol – ambos eletrólitos 1:1 – receberam adições sucessivas de água (em porções de 50  $\mu\text{L}$ ) e tiveram suas condutividades molares determinadas (Figura 23).



**Figura 23.** Gráfico Condutividade Molar *versus* Volume de Água Adicionado para o complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  (pontos vermelhos) e para acetato de sódio.

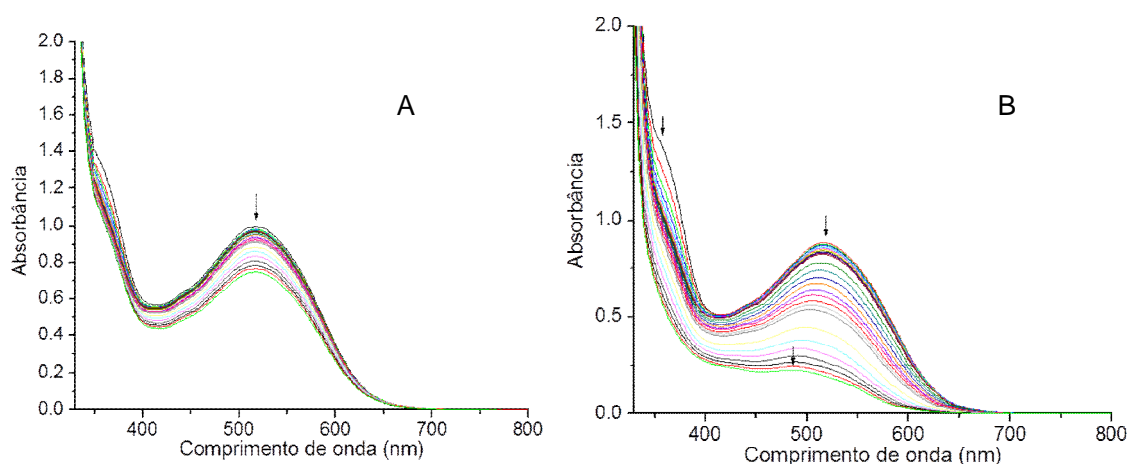
Pode-se perceber que, para o acetato de sódio (pontos pretos na Figura 23), há decréscimo na condutividade molar com a adição de água, o que pode ser justificado pelo simples efeito da diluição. Em contrapartida, à medida que a solução do complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  recebe adições de água, nota-se um acréscimo na condutividade molar a despeito da diluição. Esse comportamento sugere um aumento do número de espécies carregadas em solução que pode ser explicado pela substituição do cloreto ligado ao centro metálico por água:



A liberação de cloreto em solução aumenta a carga do íon complexo para 2+, levando à formação de um eletrólito 2:1.

A troca de ligantes também foi evidenciada nos ensaios de espectroscopia eletrônica. Os espectros observados para as adições sucessivas estão representados na Figura 24. Não foi observado nenhum efeito além da diluição para as adições de metanol (Figura 24 A), enquanto que a adição de água ao íon complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]^+$  causou um deslocamento

da banda anteriormente observada em 516 nm para 485 nm (Figura 24 B). Uma vez que essa banda é atribuída a uma transição de campo ligante, o seu deslocamento para o azul é coerente com a troca de cloreto por água, que é considerado um ligante de campo mais forte.



**Figura 24.** Perfil espectrofotométrico do complexo  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]\text{Cl}$  em solução metanólica para sucessivas diluições com metanol (esquerda) e água.

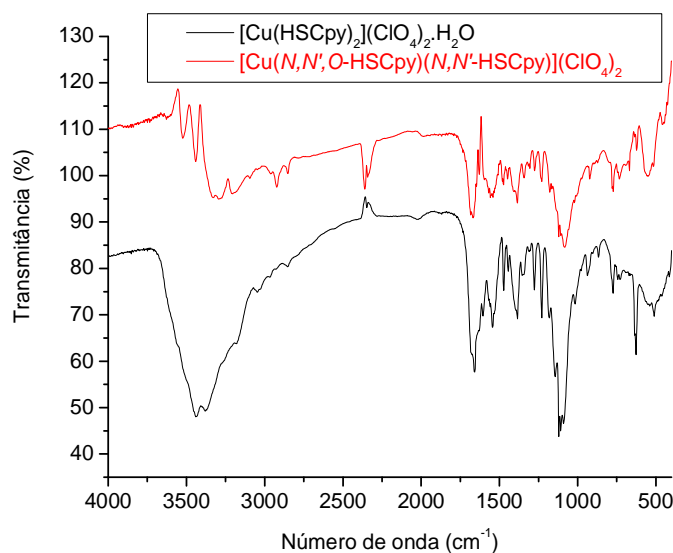
#### 4.4. Caracterização do complexo mononuclear $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$

As análises realizadas para o complexo  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$  foram discutidas e comparadas com aquelas do complexo  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , caracterizado na seção 4.2. acima.

##### 4.4.1. Espectroscopia vibracional e condutimetria

Os espectros dos complexos  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$  e  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  estão representados na Figura 25. É notória a semelhança entre os espectros, havendo diferenças mais evidentes na região de  $3700$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento O-H da água de cristalização do complexo mono-hidratado.

A atribuição das principais bandas é semelhante àquela apresentada para o complexo  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 3372 ( $\nu\text{N-H}$ ), 1663 ( $\nu\text{C=O}$ ), 1626 ( $\nu\text{C=N}_{\text{Schiff}}$ ), 1604 e 1572 (estiramentos da piridina), 1342  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C-H}_{\text{Schiff}}$ ), 1108  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Cl-O}$ ) e 630 e 509  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Cu-N}$  e  $\nu\text{Cu-O}$ ).



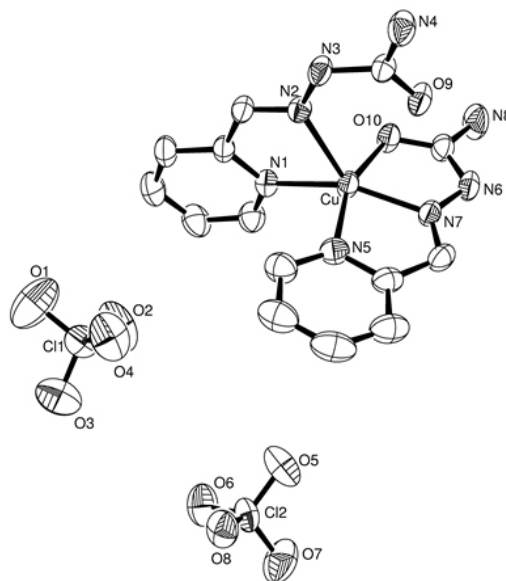
**Figura 25.** Espectros vibracionais dos complexos  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}(\text{N,N',O-HSCpy})(\text{N,N'-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$  (em sobreposição) registrados em pastilhas de KBr.

No ensaio de condutimetria utilizando solução  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em metanol, foi obtido o valor  $178,1 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$  para o complexo anidro, a 298 K. Este valor é semelhante ao observado para o complexo mono-hidratado ( $174,0 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ ) e ambos são coerentes com a literatura<sup>40</sup> para eletrólitos 1:2, fornecendo, portanto, suporte para as estequiometrias aqui propostas.

#### 4.4.2. Difratometria de raios X de monocristal e espectroscopia eletrônica

Conforme descrito anteriormente, foram obtidos cristais do complexo mono-hidratado a partir da saturação de uma solução metanólica por éter etílico. O complexo anidro teve

seus cristais obtidos igualmente pela saturação por éter etílico, porém da solução-mãe da síntese, bem como a partir da sua lenta evaporação. A estrutura deste complexo pôde então ser determinada por difratometria de raios X e a representação de seus elipsoides térmicos está apresentada na Figura 26.



**Figura 26.** Representação dos elipsoides térmicos (50% de probabilidade) do complexo  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{HSCpy})(\text{N},\text{N}'-\text{HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$ .

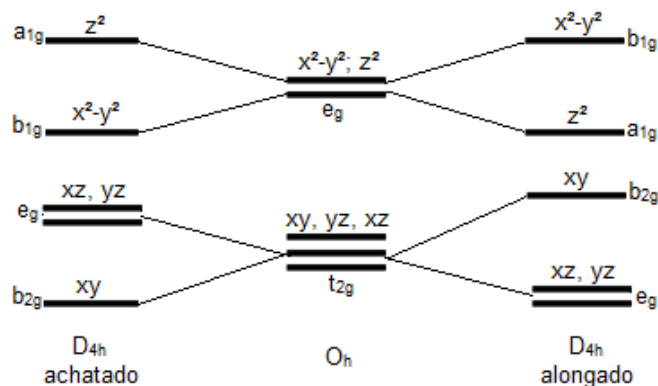
Quando comparada à estrutura do complexo  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , é possível perceber que ambas as estruturas compreendem um centro de cobre(II) ligado a duas unidades do ligante HSCpy e contêm dois íons percloratos para o balanço de carga. Nota-se ainda que os ligantes encontram-se aproximadamente perpendiculares entre si nas duas estruturas. As principais diferenças são a presença de água de cristalização na primeira forma e o número de coordenação do átomo central: 6 para o complexo hidratado e 5 para o complexo anidro. Os principais comprimentos e ângulos de ligação estão relacionados na Tabela 8, cuja numeração dos átomos refere-se à Figura 26.

**Tabela 8.** Comprimentos e ângulos de ligação para os complexos mononucleares de cobre(II) contendo o ligante HSCpy. As numerações dos átomos é referente à Figura 26 acima.

Distância/ângulo de ligação	Complexo hexacoordenado, mono-hidratado	Complexo pentacoordenado, anidro
Cu-N5	2,149 Å	2,022 Å
Cu-N1	2,163 Å	1,999 Å
Cu-N7	1,961 Å	1,937 Å
Cu-N2	1,973 Å	2,285 Å
Cu-O10	2,187 Å	1,997 Å
Cu-O9	2,234 Å	2,963 Å
N5-Cu-N1	97,05°	98,37°
N2-Cu-N7	178,47°	127,10°
O9-Cu-O10	90,45°	80,78°
N5-Cu-O10	153,83°	158,85°
N1-Cu-O9	152,54°	134,19°

Para complexos de cobre(II) hexacoordenados, a geometria do átomo central é usualmente caracterizada pela presença do efeito Jahn-Teller. Este efeito leva ao alongamento ou achatamento das ligações incidentes sobre o eixo z e confere estabilização adicional em relação à simetria  $O_h$ , concomitante com a quebra de degenerescência dos orbitais do metal que contêm componentes z ( $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ). O alongamento é preferencial ao achatamento, pois causa o enfraquecimento de apenas duas ligações, enquanto o achatamento é energeticamente menos favorável para quatro ligações. No caso do complexo mono-hidratado de cobre(II) sintetizado neste trabalho, observa-se o encurtamento das ligações Cu-N7 e Cu-N2 em relação às demais, o que caracteriza o achatamento da geometria. É possível que o alongamento nas duas direções não ocorra em função de uma limitação imposta pelo efeito quelato do ligante HSCpy, favorecendo a microssimetria  $D_{4h}$  achatada em detrimento da alongada. Embora se tenha observado que o ligante é capaz de flexibilizar-se mediante mudanças no raio iônico dos centros metálicos,

aparentemente o alongamento de duas ligações tensiona excessivamente as ligações do ligante HSCpy, diminuindo sua estabilidade energética. Dessa forma, a geometria do centro de cobre(II) apresenta simetria próxima a  $D_{4h}$  achatada, com quebra de degenerescência dos orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  da simetria octaédrica, conforme o diagrama de orbitais d representado no Esquema 16 abaixo.



**Esquema 16.** Diagrama de energia dos orbitais d de um metal ao sofrer efeito Jahn-Teller. À esquerda, achatamento das ligações ao longo do eixo z e à direita, alongamento.

A pentacoordenação observada para o complexo anidro pode ser interpretada como o limite em que o discreto alongamento da ligação Cu-O9 observada para o complexo hexacoordenado leva ao seu rompimento durante a síntese. A presença do ácido perclórico se mostrou fundamental para a obtenção desta estrutura e pode estar associada ao mecanismo de quebra da ligação Cu-O9, uma vez que foi possível converter o complexo hidratado no anidro através de refluxo na presença deste ácido. É possível que o ácido promova a protonação reversível da carbonila do ligante HSCpy, levando à quebra da ligação com o metal e sirva portanto como catalisador da reação. Cabe ressaltar que a presença de água reverte esta reação, levando novamente ao complexo hexacoordenado, mono-hidratado.

A respeito da geometria da forma pentacoordenada, as duas formas mais simples para complexos com este número de coordenação são a bipirâmide de base trigonal, com ligações mais longas no plano equatorial e mais curtas no eixo axial, e a pirâmide de base

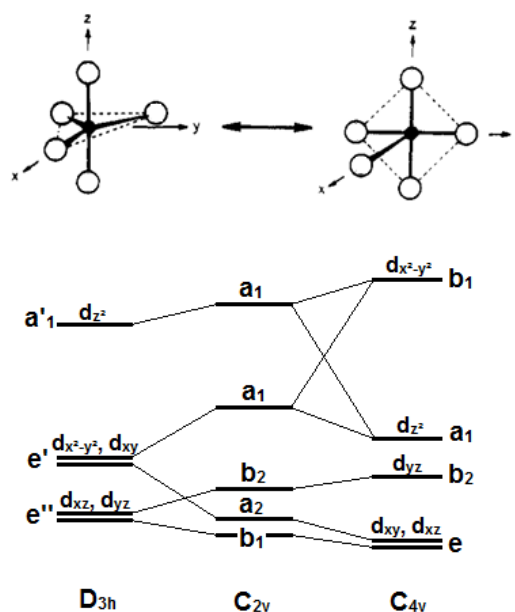


tetragonal, com ligações mais curtas no plano basal e uma ligação mais longa no eixo apical. Entretanto, em diversos relatos constatou-se fluxionalidade entre as formas, como no caso do complexo  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  que apresenta as duas formas em um mesmo cristal, sendo as duas formas indistinguíveis em solução<sup>45</sup>, além de relatos acerca de geometrias distorcidas, com situações intermediárias para todas as graduações entre elas. A ordem dos níveis de energia para cobre(II) nas duas situações limite e nas intermediárias pode ser compreendida de acordo com o Esquema 17 abaixo<sup>46</sup>.

Ressalta-se que a estrutura intermediária apresenta simetria  $C_{2v}$ , evidentemente menos simétrica que as demais, e que, para o caso do íon cobre(II), a simetria  $C_{4v}$  apresenta maior estabilização em função da repulsão eletrônica causada pelo elétron desemparelhado isolado existente neste caso.

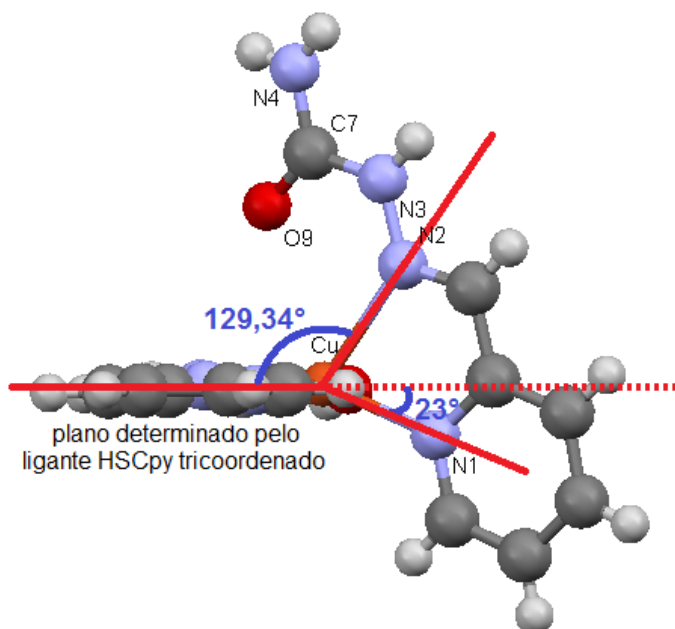
Se considerarmos a estrutura do complexo  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$ , sob o ponto de vista do seu processo de formação – em que o

alongamento da ligação Cu-O9 chegou ao limite, rompendo-a – e dos seus comprimentos de ligação, podemos afirmar que sua geometria está mais próxima a uma pirâmide de base tetragonal, em que a ligação apical é a ligação Cu-N2, com 2,285 Å. Contudo, conforme se pode observar através da representação estrutural do complexo  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})]^{2+}$  na Figura 27, o desvio angular desta ligação é bastante expressivo, com um ângulo de 129,34° em relação ao plano determinado pelos 3 átomos doador do ligante HSCpy tricoordenado. Além disso, a quarta ligação que determinaria o plano basal da pirâmide (Cu-N1) encontra-se



**Esquema 17.** Diagrama de níveis de energia dos orbitais do centro metálico para complexos pentacoordenados de cobre(II), conforme mudanças entre as geometrias bipiramidal de base trigonal e piramidal de base tetragonal.

aproximadamente 23° abaixo deste plano, o que distancia significativamente a geometria deste complexo de uma pirâmide de base tetragonal regular.



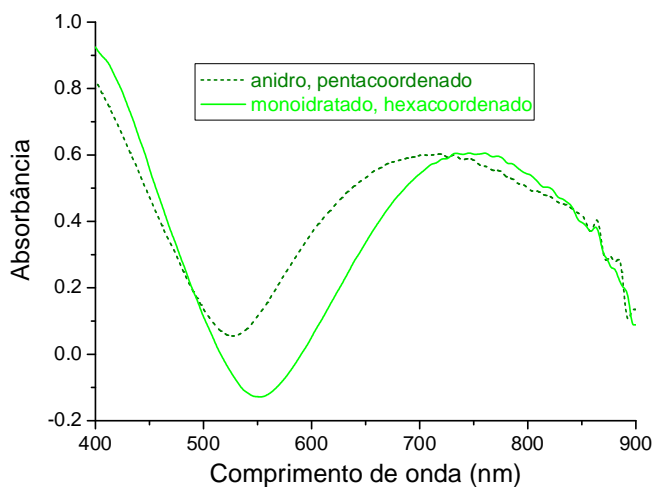
**Figura 27.** Estrutura do cátion complexo  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})]^{2+}$ , observada sob a perspectiva em que a unidade tridentada do ligante HSCpy encontra-se perpendicular ao plano do papel.

Este distanciamento pode estar associado a um impedimento estérico imposto pelo fragmento não ligado do ligante HSCpy bidentado (referente a uma unidade de ureia). Desta forma, pode-se considerar que este complexo apresenta geometria intermediária entre piramidal de base tetragonal e bipiramidal de base trigonal, cujo campo ligante desdobra os níveis de energia dos orbitais d do metal de acordo com a simetria  $\text{C}_{2v}$ , apresentada no Esquema 17.

As Figuras 28 e 29 apresentam a fotografia dos dois sólidos obtidos e a sobreposição dos espectros eletrônicos obtidos por reflectância difusa, respectivamente. Os espectros eletrônicos dos complexos exibem uma banda alargada com máximo de absorção em torno 700 nm. O sólido hidratado absorve em 750 nm e o sólido anidro, em 707 nm, mostrando que há um maior desdobramento da energia dos orbitais do metal no sólido anidro.



**Figura 28.** Fotografia dos complexos hidratado/hexacoordenado (esquerda) e anidro/pentacoordenado.



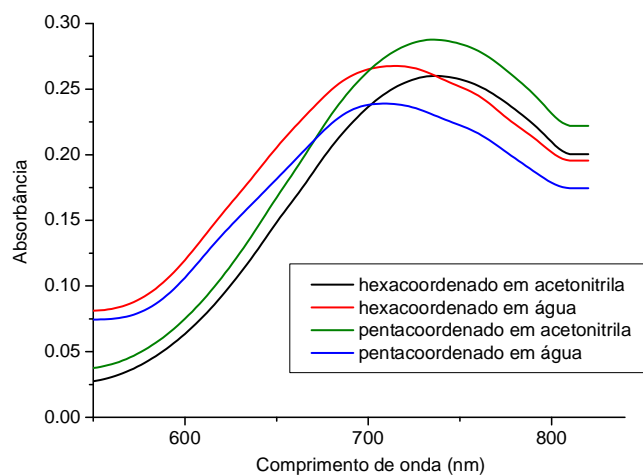
**Figura 29.** Espectros eletrônicos obtidos por reflectância difusa dos complexos no estado sólido.

A partir das considerações feitas sobre as estruturas e microsimetrias dos complexos foi possível propor uma atribuição das bandas alargadas observadas nos espectros, conforme os diagramas representados nos Esquemas 16 e 17. Para o complexo hexacoordenado, mono-hidratado, considerou-se uma microsimetria  $D_{4h}$  achatada com o seguinte conjunto de transições d-d:  $xy \rightarrow z^2$ ,  $(xz, yz) \rightarrow z^2$  e  $x^2-y^2 \rightarrow z^2$ . Para o complexo

pentacoordenado, anidro, considerou-se uma microssimetria  $C_{2v}$  e as transições de campo ligante  $xz \rightarrow x^2-y^2$ ,  $xy \rightarrow x^2-y^2$ ,  $yz \rightarrow x^2-y^2$  e  $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ .

Todavia, observou-se que, apesar da diferença entre os complexos no estado sólido, os espectros *em solução* são idênticos ao espectro eletrônico representado na Figura 10-d (página 33), sugerindo a presença de uma única conformação.

Para fins comparativos, foram ainda registrados os espectros eletrônicos dos dois complexos em água e acetonitrila, representados na Figura 30. Foi possível observar um discreto solvatocromismo nos complexos, com um desvio de 25 nm entre as absorções. Cabe destacar que, quando dissolvidos num mesmo solvente, as bandas de absorção foram observadas no mesmo comprimento de onda para os dois complexos.



**Figura 30.** Espectros eletrônicos dos complexos  $[Cu(N,N',O-HSCpy)(N,N'-HSCpy)](ClO_4)_2$ , e  $[Cu(HSCpy)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  registrados em solução contendo água e acetonitrila.

Além de apresentarem espectros eletrônicos semelhantes em solução, a mesma semelhança foi observada em análises de ressonância paramagnética eletrônica em solução, em que ambos os complexos apresentaram espectro idêntico em solução metanólica congelada, representado na Figura 11 e discutido na seção 4.2.4. acima.

A conversão de ambas as estruturas em uma única conformação representa uma evidência de que modificação das ligações e conformações estruturais dos complexos em solução, tal qual foi proposto para o complexo  $[Ni(HSCpy)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ , fato que pode ser

atribuído ao caráter dinâmico das ligações com o ligante HSCpy. A magnitude desta flexibilidade pode ser exemplificada pela mudança de uma estrutura originalmente achatada – o complexo hexacoordenado – para uma estrutura alongada em solução, conforme observações feitas através dos espectros de RPE (seção 4.2.4., página 35).

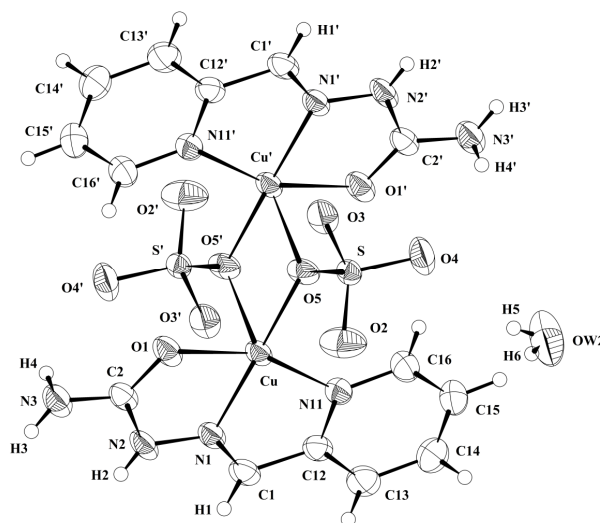
#### 4.5. $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$

Este complexo foi obtido através da recristalização do complexo  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , realizada por saturação de solução aquosa com etanol. Cabe comentar que a obtenção deste produto não foi reprodutível, o que limitou as análises realizadas.

##### 4.5.1. Difractometria de raios X de monocristal

A estrutura cristalina do complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$  está representada na Figura 31. Trata-se de um complexo binuclear em que cada centro metálico de cobre(II) é pentacoordenado, ligado a uma unidade do ligante HSCpy e dois ânions sulfato em ponte. Diferentemente dos complexos discutidos anteriormente, os quais apresentavam pouca simetria, esta estrutura apresenta um centro de inversão.

Destacamos os comprimentos das ligações  $\text{Cu-SO}_4^{2-}$  (1,914 e 2,259 Å), das ligações entre os centros metálicos e o ligante HSCpy  $\text{Cu-N}(\text{Schiff})$  (1,932 Å),  $\text{Cu-N}(\text{py})$  (2,008 Å),  $\text{Cu-O}$  (1,994 Å) e das ligações  $\text{C-O}$  (1,254 Å). Estas, mais uma vez, sugerem que o ligante encontra-se na forma neutra e carbonílica.



**Figura 31.** Representação estrutural dos elipsóides térmicos (50% de probabilidade) para o complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$ .

É possível observar que os centros metálicos encontram-se em geometria próxima a uma pirâmide de base quadrada, em que o eixo apical abriga a ligação mais longa das duas pontes sulfato (2,259 Å). O plano basal da pirâmide apresenta torsão de apenas 5,56°, e podemos destacar os ângulos entre as ligações basais e a apical:  $\text{O}_3\text{SO-Cu-OSO}_3$  (78,44°),  $\text{O}_3\text{SO-Cu-N(py)}$  (96,77°),  $\text{O}_3\text{SO-Cu-N(Schiff)}$  (101,40°) e  $\text{O}_3\text{SO-Cu-O}$  (93,68°). A mordida do ligante HSCpy neste complexo é de 159,36°. Em relação às pontes sulfato, forma-se um losango  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ , cujos ângulos Cu-O-Cu são de 101,56°. A distância linear entre os centros metálicos é de 3,240 Å.

#### 4.6. $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$

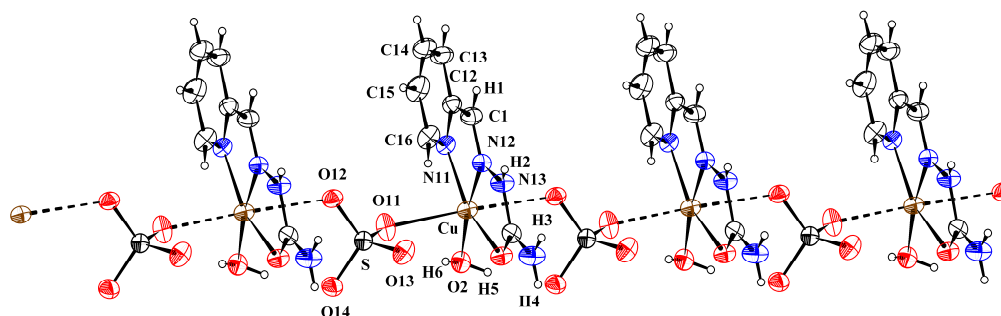
Da mesma forma que o complexo descrito na seção anterior, este polímero foi obtido através da recristalização do complexo  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , realizada pelo método de saturação de solução aquosa com etanol. Neste caso, contudo, a recristalização foi reprodutível, além de ter sido também possível obtê-lo diretamente através do controle estequiométrico.

#### 4.6.1. Espectroscopia vibracional e difratometria de raios X de monocristal.

O espectro vibracional do complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$  foi registrado em pastilha de KBr, e entre o conjunto de bandas, podemos destacar as que ocorrem nos comprimentos de onda iguais a 3499 ( $\nu\text{O-H}$ ), 3375 ( $\nu\text{N-H}$ ), 1673 ( $\nu\text{C=O}$ ), 1632 ( $\nu\text{C=N}$ ), 1600 e 1572 (estiramentos da piridina), 1367 ( $\delta\text{C-H}_{\text{azometina}}$ ), 1112 e 1169 ( $\nu\text{S=O}$ ), 623 e 560  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Cu-N}$ ,  $\nu\text{Cu-O}$ ).

A caracterização estrutural deste complexo também foi feita através de difratometria de raios X de monocristal, e a estrutura cristalina do complexo está representada na Figura 32.

O complexo pertence ao sistema cristalino triclinico e ao grupo espacial  $P(-1)$ . É possível observar que este complexo se trata de um polímero de coordenação unidimensional, cujo monômero contém um centro metálico de cobre(II) ligado a uma unidade do ligante HSCpy na sua forma tridentada, uma molécula de água e um ânion sulfato, sendo representado pela unidade  $\{\text{Cu}(\text{HSCpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)\}$ . A unidade monomérica pode ser comparada à do dímero  $[\{\text{Cu}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$ , cujas principais diferenças são o número de coordenação e a presença de uma água coordenada no polímero.



**Figura 32.** Representação dos elipsoides térmicos (50% de probabilidade) da estrutura cristalina do complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$ .

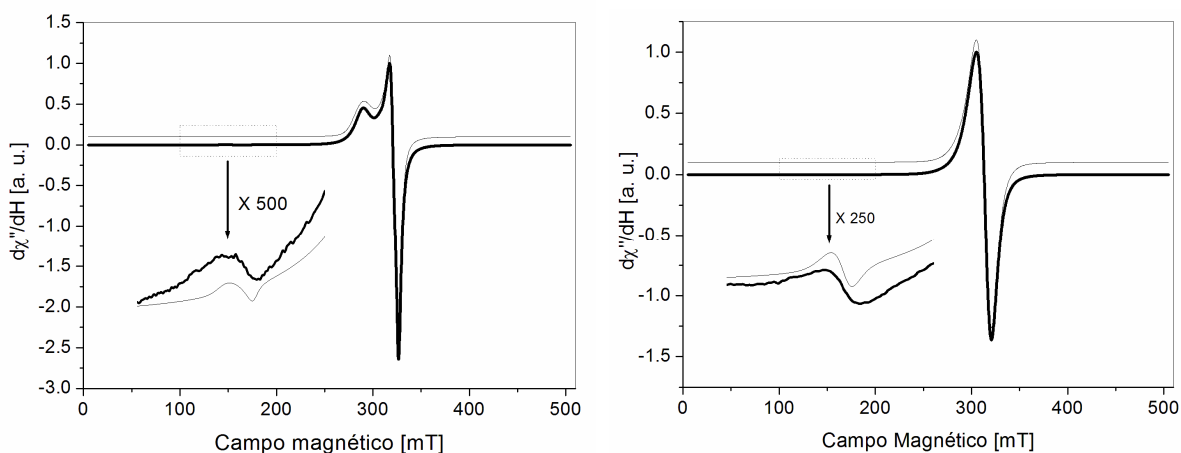
Cabe ressaltar a diferença no modo de ligação em ponte observada para o ligante sulfato neste polímero e no dímero apresentado na seção anterior. No binuclear, um único átomo de oxigênio do ânion une os dois centros metálicos, enquanto para este polímero,

cada íon de cobre(II) liga-se a um átomo de oxigênio distinto do ânion sulfato. Em função desta diferença, a distância entre os centros de cobre(II) é significativamente maior: 6,902 Å contra 3,240 Å no dímero.

Na cadeia polimérica, os centros metálicos encontram-se numa geometria tetragonal alongada, em que o plano equatorial compreende o ligante HSCpy, e a torsão deste plano é de apenas 2,28°. Destacam-se as distâncias de ligação Cu-N(py) (2,0337 Å), Cu-N(Schiff) (1,942 Å), Cu-O(HSCpy) (2,027 Å), Cu-O(água) (1,929 Å) e principalmente a distância Cu-O(sulfato) (2,327 Å), que evidencia a forte distorção tetragonal no sentido da cadeia polimérica. Há na estrutura ainda duas moléculas de água de cristalização para cada unidade monomérica, omitidas na representação ORTEP da Figura 27 para melhor visualização.

#### 4.6.2. Ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia eletrônica e o efeito Jahn-Teller dinâmico.

Os espectros de RPE do polímero registrados para a amostra no estado sólido e em solução aquosa congelada, ambos a 77 K, estão representados na Figura 33. A Tabela 9 apresenta os parâmetros obtidos na simulação dos respectivos espectros.



**Figura 33.** Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para amostras no estado sólido (esquerda) e em solução. A linha cheia representa o espectro experimental e a pontilhada, o simulado.



O espectro do sólido apresenta anisotropia axial evidenciada por um valor de  $g_z$  significativamente distinto dos valores de  $g_x$  e  $g_y$ , um resultado esperado considerando-se o alongamento tetragonal observado na estrutura cristalina. Não foi observado desdobramento hiperfino, contudo.

**Tabela 9.** Parâmetros obtidos na simulação dos espectros de RPE para amostra sólida e em solução aquosa do complexo  $[\{Cu^{II}(\mu-SO_4)(OH_2)(HSCpy)\}_\infty]$ .

Condição da amostra	Tensor giromagnético			
	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{iso}$
Sólido	$2,0595 \pm 0,0034$	$2,0757 \pm 0,0034$	$2,3282 \pm 0,0323$	$2,1545 \pm 0,013$
Solução a 77K	$2,1175 \pm 0,0011$	$2,1339 \pm 0,0019$	$2,1963 \pm 0,004$	$2,1492 \pm 0,0014$
Desdob. de campo zero (MHz)			Largura da linha (mT)	
D		E		
Sólido	$109,3 \pm 17,1$	$-15,6 \pm 10,4$	$5,89 \pm 0,63$	
Solução a 77 K	$217,9 \pm 11$	$-36,3 \pm 5,4$	$6,75 \pm 0,41$	

Em comparação ao resultado obtido para o sólido, o espectro registrado a partir da solução aquosa congelada apresenta diferenças significativas. Os valores de  $g$  obtidos através da simulação são bastante próximos ao valor de  $g_{iso}$ , o que se reflete na observação de apenas uma linha neste espectro. Esta proximidade dos valores de  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$  ao valor de  $g_{iso}$  indica que não há eixo de alongamento tetragonal preferencial no complexo, quando dissolvido. A não definição de um eixo de alongamento tetragonal sugere que o sistema experimente o denominado “efeito Jahn-Teller dinâmico”, que é caracterizado pela indeterminação do eixo preferencial de alongamento tetragonal que pode ser resolvida com o abaixamento da temperatura.

Em complexos que exibem este efeito, o eixo de alongamento é alternado entre as três direções de ligação, de forma que elas experimentem alongamentos e encurtamentos sucessivos e significativamente rápidos, de forma que o que se observa espectroscopicamente é a média de todas as conformações assumidas pelo complexo, uma linha de absorção isotrópica.

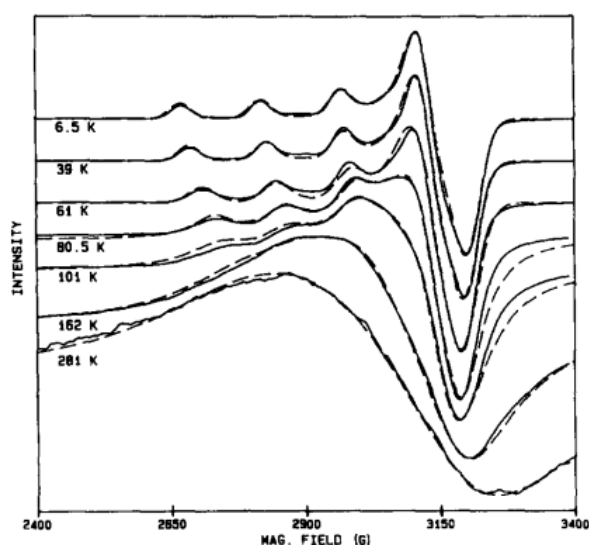
O efeito Jahn-Teller dinâmico pode ser interpretado como resultado de energias bastante próximas para as conformações com alongamentos tetragonais nas diferentes direções de ligação e de barreiras energéticas facilmente transponíveis entre as três formas. A transposição das barreiras energéticas ocorre através das vibrações das ligações, ou seja, o alongamento tetragonal está combinado aos modos normais de vibração das ligações entre o ligante e o centro metálico.

A troca de direções de alongamento ocorre até que se reduza a temperatura do sistema o suficiente para atingir a chamada temperatura de Jahn-Teller, abaixo da qual o sistema experimenta a estabilização de um único eixo de distorção, levando a uma condição de Jahn-Teller convencional, ou estático. A resolução destes sistemas a baixa temperatura pode ser entendida como um acomodamento ou atenuação da fluxionalidade da distorção tetragonal pois as ligações assumem modos vibracionais em energias menores.

Para o polímero  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SO}_4)(\text{OH}_2)(\text{HSCpy})\}_n]$ , destacam-se os valores das componentes do tensor giromagnético na solução congelada, que se apresentam bastante próximos entre si quando comparados aos valores obtidos para o sólido – mais significativamente distintos. A pouca definição entre estes valores no espectro em solução leva à interpretação de que ainda haja fluxionalidade entre as conformações, a qual pode ser resolvida a temperaturas inferiores a 77 K.

Existem na literatura diversos exemplos de sistemas com comportamento semelhante a este, independentemente de suas nuclearidades. Entre outros, podemos citar o complexo  $[\text{Cu}(\text{tach})_2](\text{NO}_3)_2$  ( $\text{tach} = 1,3,5\text{-triamino-ciclo-hexano}$ )<sup>47</sup>, para o qual se observa um valor de  $g_z$  bem definido em temperaturas inferiores a 120 K, caracterizando um sistema com alongamento tetragonal estático, e a inclusão de outras duas direções para o alongamento tetragonal com o aumento da temperatura. No caso deste complexo, especificamente, o fenômeno se observa no estado sólido e depende do contraíon presente, não tendo sido observado para o análogo contendo percloratos. Outro exemplo da ocorrência de dinamismo no alongamento tetragonal em complexos de cobre(II) é o complexo  $[\text{Zn}(\text{di}(\text{amH})\text{sar})](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{di}(\text{amH})\text{sar} = 18\text{-diamino-3,6,10,13,16,19-hexa-}$

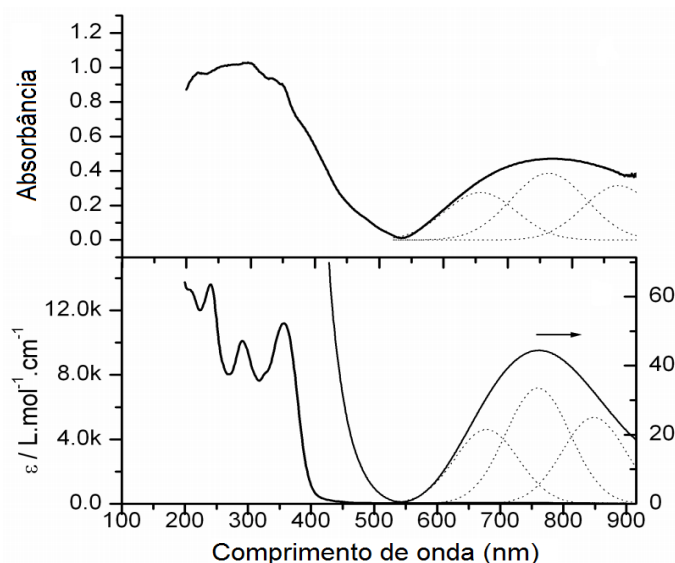
azabíciclo-[6.6.6]icosano dopado com o isoestrutural de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , para o qual se registrou espectros de RPE em diversas temperaturas, os quais estão representados na Figura 34<sup>48</sup>. Pode-se perceber que em baixas temperaturas há uma boa definição de  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$  e do desdobramento hiperfino, resultantes de uma única estrutura bem definida e alongada em uma única direção, e que a linha se torna alargada com o aumento da temperatura, resultando em um espectro médio das conformações alongadas e/ou comprimidas em diferentes direções, com aspecto isotrópico.



**Figura 34.** Dependência da temperatura para os sinais de RPE do complexo  $[\text{Zn}(\text{di}(\text{amH})\text{sar})](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dopado com o isoestrutural de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (6,5 a 281,3 K). Linha cheia: experimental; linha pontilhada: simulado.

No caso do polímero complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SO}_4)(\text{OH}_2)(\text{HSCpy})\}]_{\infty}$ , cabe salientar que o efeito de Jahn-Teller dinâmico possivelmente seja intrínseco a esta estrutura e não decorrente da dissolução. O fato de não se observar o dinamismo no estado sólido está associado às tensões de empacotamento e impedimento estérico no sistema cristalino, tal qual se observou anteriormente para o complexo  $[\text{Ni}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – que mantém uma conformação paramagnética também associada às tensões de empacotamento – e nos complexos  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$  e  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – que são *diferençáveis apenas no estado sólido* por sofrerem diferentes tensões de empacotamento.

Finalmente, nos espectros de RPE do polímero (Figura 33, página 62) foram observadas transições de campo-metade tanto no estado sólido quanto em solução (sinais ampliados em 500 e 250 nos espectros, respectivamente), o que indica a existência de acoplamento magnético entre os centros de cobre(II). Este resultado é muito importante porque mostra que a associação molecular ainda é mantida em solução. Por se tratar de um polímero, o número quântico de spin total não é conhecido e nas simulações utilizou-se  $S=1$ , ainda que para  $S=3/2$ , 2 e 5 os espectros simulados fossem também muito semelhantes ao experimental.

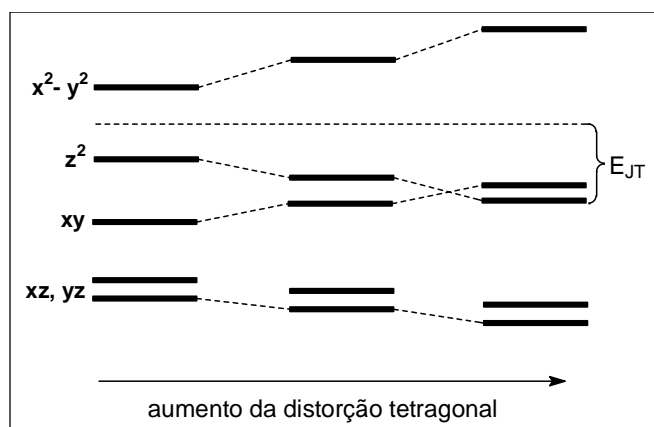


**Figura 35.** Espectros eletrônicos registrados para o complexo  $[{Cu}^{II}(\mu-SO_4)(OH_2)(HSCpy)}_\infty]$  em amostra sólida (acima) e em solução aquosa.

O espectro eletrônico do complexo, representado na Figura 35, apresenta, além das bandas na região do ultravioleta (atribuídas às transições internas do ligante), uma banda alargada na região do visível, típica para complexos de cobre(II), a qual é atribuída a três transições de campo ligante próximas em energia:  $(xz, yz) \rightarrow x^2-y^2$ ,  $xy \rightarrow x^2-y^2$  e  $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ . A deconvolução da banda concorda com essa atribuição, uma vez que foram obtidas 3 bandas, em 658, 764 e 872 nm, para a amostra sólida e 667, 747 e 834 nm para a solução.

A energia destas transições de campo ligante é sensível à intensidade da distorção tetragonal, como mostra o Esquema 18. Quanto maior o alongamento, ou quanto mais fraca

a ligação entre metal e ligante, maior será o desdobramento dos níveis de energia e mais alta a energia de estabilização de Jahn-Teller ( $E_{JT}$ ). Os valores calculados para  $E_{JT}$  no sólido e na solução foram de 5734 e 5995  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, o que novamente indica que o polímero sofre um forte efeito de tensão oriundo do empacotamento no estado sólido e uma relaxação desse efeito em solução.



**Esquema 18.** Diagrama qualitativo de energia dos orbitais d do metal em função do aumento da distorção tetragonal e variação da energia de estabilização de Jahn-Teller ( $E_{JT}$ ).

A partir das energias determinadas no espectro eletrônico da amostra sólida e dos valores de  $g$  obtidos na simulação do espectro RPE, foi possível calcular o valor da constante de acoplamento spin-órbita,  $\lambda$ , através das seguintes equações:

$$g_{\parallel} = g_e - 8\lambda/E(xy \rightarrow x^2-y^2) \quad (1)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2\lambda/E((xz, yz) \rightarrow x^2-y^2) \quad (2)$$

Sendo:

$$g_{\parallel} = g_z \quad g_{\perp} = (g_x + g_y)/2 \quad g_e: \text{fator } g \text{ do elétron} = 2,002319$$

$E(xy \rightarrow x^2-y^2)$ : energia da transição eletrônica entre os orbitais  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , neste caso a banda em 764 nm  $\rightarrow 13.089 \text{ cm}^{-1}$ .

$E((xz, yz) \rightarrow x^2-y^2)$ : energia da transição eletrônica entre os orbitais  $d_{(xz, yz)} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , neste caso a banda em 658 nm  $\rightarrow 15.197 \text{ cm}^{-1}$ .

O valor obtido para a constante de acoplamento spin-órbita *no sólido* foi  $-522\text{ cm}^{-1}$ , inferior aos valores observados para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  livre e para o complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $-830\text{ cm}^{-1}$  e  $-710\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Utilizando este valor de  $\lambda$  estimado e a energia média das transições d-d do espectro registrado *para solução* ( $747\text{ nm}$  ou  $13.387\text{ cm}^{-1}$ ), um fator-g isotrópico de 2,16 pôde ser calculado, e concorda com o valor observado (2,15, vide Tabela 9), validando a estimativa para o valor de  $\lambda$ .

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Durante a execução deste trabalho, investigamos a potencialidade de coordenação do ligante semicarbazona-2-formilpiridina (HSCpy) com íons de metais da primeira série de transição. Além do próprio ligante, foram caracterizados complexos de manganês(II), ferro(II), níquel(II) e cobre(II), num total de nove compostos. As caracterizações fizeram uso de diversas técnicas espectroscópicas, análise elementar, condutimetria e cristalografia.

Uma propriedade destacou-se comum à maioria dos compostos sintetizados: a flexibilidade estrutural. Observou-se a formação de complexos hexacoordenados isoestruturais do tipo  $[M^{II}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  estáveis com diversos metais da primeira série de transição –  $\text{Mn}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Ni}^{II}$  e  $\text{Cu}^{II}$ , além de  $\text{Co}^{II}$  e  $\text{Zn}^{II}$ , anteriormente encontrados na literatura. Os comprimentos e ângulos de ligação variáveis nas estruturas obtidas evidenciaram a adaptabilidade do ligante ao tamanho dos metais e a seus números de coordenação.

A formação de estruturas distintas para um mesmo íon metálico ( $\text{Fe}^{II}$  com  $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2]^{2+}$  e  $[\text{FeCl}(\text{HSCpy})]^+$  e  $\text{Cu}^{II}$  com dois complexos mononucleares, um dímero e um polímero) serviu também como evidência da versatilidade do ligante HSCpy. Para ambos os metais, foram observadas geometrias totalmente diferenciadas para os centros metálicos e a conversão de uma estrutura em outra apenas a partir da dissolução mostra que as energias dessas espécies são muito próximas. Caso contrário, um número mais limitado de estruturas seria observado.

Outro fator que indica que haja um dinamismo estrutural nestes complexos é o efeito de Jahn-Teller dinâmico observado para o polímero  $[\{\text{Cu}^{II}(\text{HSCpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$ . A combinação entre o alongamento tetragonal do polímero em solução, e os modos normais de vibração envolvendo o centro metálico não seria efetiva se a rigidez dos quelatos não permitisse alongamentos em todas as direções. Cabe ressaltar que essa rigidez é observável no estado sólido associada a tensões de empacotamento cristalino para os diversos complexos descritos:

- O próprio polímero  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-SO}_4)\}_\infty]$ , que apresenta alongamento tetragonal estático no estado sólido e experimenta liberdade para dinamização desse efeito em solução;
- O complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que sofre relaxação da estrutura quando em solução, mudando inclusive a sua configuração eletrônica e suas propriedades magnéticas;
- Os complexos  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-HSCpy})(\text{N},\text{N}'\text{-HSCpy})](\text{ClO}_4)_2$  e  $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , que assumem comportamentos idênticos em solução, apesar de serem estrutural e espectroscopicamente distintos no estado sólido.

Esses resultados mostraram que o ligante HSCpy é muito interessante e único, pois permite a obtenção de complexos com metais de transição com características diferenciadas e flexíveis, demonstrando possuir uma química de coordenação ainda mais rica que seu análogo sulfurado. Desta forma, pode-se destacar como principal característica na interação deste ligante com os metais da primeira série de transição a “plasticidade” dos compostos formados. Se considerarmos que para apenas um metal foi possível obter 4 complexos com estruturas diferentes, é possível ainda que novas estruturas sejam obtidas através da inserção de ligantes coadjuvantes ou de ligantes-ponte, que podem levar inclusive à formação de compostos polinucleares homo e heterometálicos.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IUPAC *Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book*. Disponível em <<http://goldbook.iupac.org/index.html>>. Acesso em: 15 de fevereiro de **2011**.
2. McMURRY, J. *Química Orgânica vol. 2*, International Thomson, p. 690, **2005**.
3. *Web of Knowledge* – base de dados Web of Science. Disponível em <<http://apps.webofknowledge.com>>. Acesso em: 25 de setembro de **2011**.
4. VIGATO, P. A.; TAMBURINI, S. *Coord. Chem. Rev.*, 248, p1717. **2004**.
5. KRISHNAN, R.; VANCHEESAN, S. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 142, p377. **1999**.
6. RATH, S.; CANAES, L. S. *Quím. Nova*, 32(8), p2159. **2009**.
7. FENTON, D. E.; MATTHEWS, R. W.; McPARTLIN, M.; MURPHY, B. P.; SCOWEN, I. J.; TASKERC, P. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* p1391. **1994**.
8. APPLETON, T. G. *J. Chem. Ed.* (7), 443, **1977**.
9. De JONGE, C. R. H. I.; HAGEMAN, H. J.; HOENTJEN, G.; MIJS, W. J. *Organic Syntheses*, 57, p78, **1977**.
10. JACOBSEN, E. N.; ZHANG, W.; MUCI, A. R.; ECKER, J. R.; DENG, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 113(18), p7063, **1991**.
11. IRIE, R.; NODA, K.; ITO, Y.; MATSUMOTO, N.; KATSUKI, T. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2, p481, **1991**.
12. SHEN, X.; LI, B.; ZOU, J.; HU, J.; XU, Z. *J. Mol. Struct.* 657, p325. **2003**.
13. CAVICHIOLO, L. J. *Complexos Macrocíclicos 3,3'-(Trimetiletilenodinitrilo)bis(2-butanonaóxima) de cobalto, ferro e cobre: Síntese, Caracterização e Modelagem Molecular*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. **2008**.
14. SAMULEWSKI, R. B. *Complexos macrocíclicos polinucleares mediados por ponte cianeto*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. **2011**.
15. NUNES, F. S. *Estrutura Eletrônica e Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro(II)*. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. **1992**.
16. ISHIRUJI, F. H. O. *Síntese e Caracterização de Complexos Tetrazamacrocíclicos Mononucleares e Polinucleares Mediados via Ponte Cianeto*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. **2007**.
17. GARBELINI, E. R.; HÖRNER, M.; BEHM, M. B.; EVANS, D. J.; NUNES, F. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634, p1801, **2008**.

18. SUGASAWA, S.; MIZUKAMI, K. *Pharmaceutical Bulletin*, 3, p393, **1955**.
19. NOVIKOV, E. G.; POZDEEVA, A. G.; STONOV, L. D.; BAKUMENKO, L. A. *KHIM. V Sel'sk. Khoz* **1966**, 4, p435.
20. NOVIKOV, E. G.; POZDEEVA, A. G.; *Zhurnal Prikl. Khimii*, 39, p2669, **1966**.
21. MIERTUS, S.; FILIPOVIC, P. *Eur J. Med. Chem.*, 17, p145, **1982**.
22. KANOONGO, N.; SINGH, R. V.; TANDON, J. P. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 17, p837, **1987**.
23. KANOONGO, N.; SINGH, R. V.; TANDON, J. P. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 17, p385, **1987**.
24. SINGH, K.; SINGH, R. V.; TANDON, J. P. *Polyhedron*, 7, p151, **1988**.
25. SINGH, K.; SINGH, R. V.; TANDON, J. P. *J. Prakt. Chem.* 330, p621, **1988**.
26. KANOONGO, N.; SINGH, R. V.; TANDON, J. P. *Trans. Met. Chem.*, 13, p343, **1988**.
27. SINGH, K.; SINGH, R. V.; TANDON, J. P. *J. Prakt. Chem.*, 331, p342, **1989**.
28. KANOONGO, N.; SINGH, R. V.; TANDON, J. P. *Trans. Met. Chem.*, 15, p145, **1990**.
29. SINGH, K.; TANDON, J. P. *Mon. fuer Chem.*, 72, p. 127, **1992**.
30. SAXENA, C.; SINGH, R. V.; SINGH, S. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 24, p. 1311, **1994**.
31. ZHOU, J.; CHEN, Z.; TAN, Y.; WANG, X.; TAN, Y. H, LIANG, H. ZHANG, Y. *Acta Cris.*, E60, m519, **2004**.; ZHOU, J.; CHEN, Z.; TAN, Y.; WANG, X.; TAN, Y. H, LIANG, H. ZHANG, Y. *Acta Cris.*, E60, m568, **2004**.
32. YU, Q.; BAO, X; ZHU, L.; BIAN, H.; LIANG, H. *Chem. J. on Int.*, 6, p. 49, **2006**.
33. LI, D.; ZHOU, J.; LIU, X.; YUAN, Y.; LUO, Z.; ZHANG, Y. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong.*, 18(2), p. 207, **2006**.
34. HANIA, M. M.; *Material Science Research India*, 3(1a), p59, **2006**.
35. RUANGPORNVISUTI, V.; SUPAKORNCHAILERT, K.; TUNGCHITPIENCHAI, C.; WANNON, B. *Struct Chem.*, 18, p. 555, **2007**.; RUANGPORNVISUTI, V.; SUPAKORNCHAILERT, K.; TUNGCHITPIENCHAI, C.; WANNON, B. *Struct Chem.*, 17, p. 27, **2006**.
36. RANJAN, R.; RANI, R.; KUMAR, V.; SINGH, A. K.; SHARMA, S. *J. of the Indian Chem. Soc.*, 85(3), p. 317, **2008**.
37. LOBANA, T. S.; BAWA, G.; BUTCHER, R. J. *Inorg. Chem.*, 47(5), p. 1488, **2008**.
38. ALVES, O. L. *Química Nova*, 9 p. 276, **1986**.
39. RORABACHER, D. B.; BLENCOE, B. J.; PARKER, D. W.; *Analytical Chem.*, 44, p. 2339, **1972**.
40. GEARY, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 7, p. 81, **1971**.
41. SHANNON, R. D. et al. *Acta Cryst.* A35, p. 751, **1976**.

42. ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon: Oxford, **1970**.
43. GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, **1971**.
44. SOMMERER, S. O.; BAKER, J.D.; ZERNER, M.C.; PALENIK, G.J. *Inorg. Chem.* Vol. 31 p563, **1992**.
45. RAYMOND, K. N.; CORFIELD, P. W. R.; IBERS, J. A. *Inorg. Chem.* Vol. 7, No. 7, p1362, **1968**.
46. REINEN, D.; FRIEBEL, C. *Inorg. Chem.*, Vol. 23, No. 7, p791, **1984**. ROSSI, R.; HOFFMAN, R. *Inorg. Chem.*, Vol. 14, p365, **1975**.
47. AMMETER, J. H.; BURGI, H. B.; GAMP, E.; MEYER-SANDRIN, V.; JENSEN, W. P. *Inorg. Chem.*, Vol. 18, No. 3, p133, **1979**.
48. KUNDU, T. K.; MANOHARAN, P. T. *Chem. Phys. Letters*, Vol. 241, p627, **1995**.

## ANEXO I. Informações cristalográficas para o ligante HSCpy

**Tabela AI1.** Dados cristalinos e refinamento de estrutura para o ligante HSCpy.

Código de identificação	p21n
Fórmula empírica	C7 H8 N4 O
Massa molar	164,17
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensões da célula unitária	a = 7,9413(2) Å    α = 90°. b = 8,2972(2) Å    β = 100,5400(10)°. c = 12,0020(3) Å    γ = 90°.
Volume	777,48(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade (calculada)	1,403 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	0,101 mm <sup>-1</sup>
F(000)	344
Tamanho do cristal	0,70 x 0,44 x 0,10 mm <sup>3</sup>
Faixa de θ para coleta de dados	3,00 a 30,02°.
Índice de faixas	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 11, - 16 ≤ l ≤ 16
Reflexões coletadas	15477
Reflexões independentes	2272 [R(int) = 0,0319]
Integralidade para θ = 30.02°	99,9 %
Transmissão máx. e mín.	0,9900 e 0,9326
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz complete em F <sup>2</sup>
Dados / Restrições / Parâmetros	2272 / 0 / 125
Perfeição do ajuste em F <sup>2</sup>	1,061
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0430, wR2 = 0,1139
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0700, wR2 = 0,1269
Maior diferença entre pico e vale	0,169 e -0,171 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabela AI2.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O.

C(2)-O(1)	1,2383(19)	O(1)-C(2)-N(14)	123,25(14)
C(2)-N(14)	1,335(2)	O(1)-C(2)-N(13)	118,82(13)
C(2)-N(13)	1,3681(19)	N(14)-C(2)-N(13)	117,93(15)
C(1)-N(12)	1,2685(19)	N(12)-C(1)-C(12)	122,38(14)
C(1)-C(12)	1,462(2)	N(12)-C(1)-H(1)	124,0(11)
C(1)-H(1)	0,96(2)	C(12)-C(1)-H(1)	113,6(11)
C(12)-N(11)	1,344(2)	N(11)-C(12)-C(13)	121,92(15)
C(12)-C(13)	1,386(2)	N(11)-C(12)-C(1)	118,64(14)
C(13)-C(14)	1,386(3)	C(13)-C(12)-C(1)	119,43(15)
C(13)-H(13)	0,9300	C(12)-C(13)-C(14)	119,36(18)
C(14)-C(15)	1,355(3)	C(12)-C(13)-H(13)	120,3
C(14)-H(14)	0,9300	C(14)-C(13)-H(13)	120,3
C(15)-C(16)	1,376(3)	C(15)-C(14)-C(13)	118,84(18)
C(15)-H(15)	0,9300	C(15)-C(14)-H(14)	120,6
C(16)-N(11)	1,334(2)	C(13)-C(14)-H(14)	120,6
C(16)-H(16)	0,9300	C(14)-C(15)-C(16)	118,49(17)
N(14)-H(3)	0,95(2)	C(14)-C(15)-H(15)	120,8
N(14)-H(4)	0,85(2)	C(16)-C(15)-H(15)	120,8
N(13)-N(12)	1,3667(17)	N(11)-C(16)-C(15)	124,39(18)
N(12)-H(2)	0,8762(12)	N(11)-C(16)-H(16)	117,8
		C(15)-C(16)-H(16)	117,8
		C(2)-N(14)-H(3)	118,9(13)
		C(2)-N(14)-H(4)	116,9(16)
		H(3)-N(14)-H(4)	124(2)
		N(12)-N(13)-C(2)	120,92(12)
		C(1)-N(12)-N(13)	115,69(12)
		C(1)-N(12)-H(2)	124,32(13)
		N(13)-N(12)-H(2)	119,57(13)
		C(16)-N(11)-C(12)	116,88(15)

**ANEXO II. Informações cristalográficas para o complexo [Mn(HSCpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH**

**Tabela AII1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura**

Código de identificação	p1
Fórmula empírica	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> Mn N <sub>8</sub> O <sub>11</sub>
Massa molar	628,26
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinico, P-1
Dimensões da célula unitária	a = 10,9332(11) Å   α = 96,553(5)°, b = 11,1311(11) Å   β = 109,007(5)°, c = 11,6586(12) Å   γ = 103,131(5)°,
Volume	1278,8(2) Å <sup>3</sup>
Z, Densidade calculada	2, 1,632 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	0,796 mm <sup>-1</sup>
F(000)	642
Tamanho do cristal	0,64 x 0,56 x 0,46 mm
Faixa de θ para coleta de dados	2,05° a 27,22°
Limite de faixas	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexões coletadas / unique	33049 / 5630 [R(int) = 0,0226]
Integralidade para θ = 27,22	98,6 %
Correção de absorção	Gaussiana
Transmissão máx, e mín,	0,7110 and 0,6299
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	5630 / 2 / 323
Perfeição do ajuste em F <sup>2</sup>	1,065
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0617, wR2 = 0,1875
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0788, wR2 = 0,2076
Coeficiente de extinção	0,000(3)
Máxima diferença entre pico e vale	1,071 e -0,888 e, Å <sup>-3</sup>

**Tabela AII2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>8</sub>O<sub>11</sub>.**

Mn	N2	2,204(3)	N2	Mn	N6	166,9(1)
Mn	N6	2,221(3)	N2	Mn	N1	70,8(1)

Mn	N1	2,276(4)	N2	Mn	N5	101,0(1)
Mn	N5	2,270(3)	N2	Mn	O2	117,1(1)
Mn	O2	2,182(4)	N2	Mn	O1	71,4(1)
Mn	O1	2,161(3)	N6	Mn	N1	98,4(1)
N8	H8A	0,860(4)	N6	Mn	N5	71,2(1)
N8	H8B	0,861(4)	N6	Mn	O2	70,7(1)
N8	C14	1,320(6)	N6	Mn	O1	119,7(1)
N4	H4A	0,861(5)	N1	Mn	N5	91,5(1)
N4	H4B	0,860(4)	N1	Mn	O2	97,3(1)
N4	C7	1,318(5)	N1	Mn	O1	141,9(1)
N2	N3	1,354(4)	N5	Mn	O2	141,7(1)
N2	C6	1,255(6)	N5	Mn	O1	99,6(1)
N6	N7	1,364(5)	O2	Mn	O1	96,0(1)
N6	C13	1,262(5)	H8A	N8	H8B	119,9(5)
N1	C5	1,335(5)	H8A	N8	C14	120,0(4)
N1	C1	1,346(6)	H8B	N8	C14	120,0(4)
N5	C12	1,338(7)	H4A	N4	H4B	119,9(5)
N5	C8	1,357(5)	H4A	N4	C7	120,0(4)
O2	C14	1,245(4)	H4B	N4	C7	120,1(4)
O1	C7	1,250(5)	Mn	N2	N3	115,6(2)
C7	N3	1,363(6)	Mn	N2	C6	121,7(3)
N3	H3	0,860(3)	N3	N2	C6	122,6(4)
C2	H2	0,930(6)	Mn	N6	N7	116,0(2)
C2	C1	1,377(8)	Mn	N6	C13	120,9(3)
C2	C3	1,375(7)	N7	N6	C13	122,9(4)
N7	H7	0,860(3)	Mn	N1	C5	125,8(3)
N7	C14	1,365(5)	Mn	N1	C1	115,7(3)
C4	H4	0,930(5)	C5	N1	C1	118,3(4)
C4	C5	1,376(9)	Mn	N5	C12	126,9(3)
C4	C3	1,364(9)	Mn	N5	C8	115,5(3)
C12	H12	0,930(5)	C12	N5	C8	117,5(4)
C12	C11	1,353(9)	Mn	O2	C14	119,0(3)
C5	H5	0,930(6)	Mn	O1	C7	118,8(3)
C1	C6	1,465(5)	N4	C7	O1	123,6(4)
C8	C13	1,461(7)	N4	C7	N3	116,8(4)
C8	C9	1,358(7)	O1	C7	N3	119,6(4)

C13	H13	0,930(4)	N2	N3	C7	114,5(3)
C6	H6	0,930(4)	N2	N3	H3	122,8(4)
C10	H10	0,930(7)	C7	N3	H3	122,7(4)
C10	C11	1,38(1)	H2	C2	C1	120,5(5)
C10	C9	1,37(1)	H2	C2	C3	120,5(6)
C11	H11	0,931(8)	C1	C2	C3	118,9(5)
C9	H9	0,930(5)	N6	N7	H7	123,0(4)
C3	H3A	0,931(7)	N6	N7	C14	114,1(3)
Cl1	O4	1,31(1)	H7	N7	C14	122,9(4)
Cl1	O3	1,34(1)	H4	C4	C5	120,3(6)
Cl1	O6	1,385(8)	H4	C4	C3	120,4(6)
Cl1	O5	1,31(1)	C5	C4	C3	119,3(6)
Cl2	O8	1,404(4)	N5	C12	H12	118,4(5)
Cl2	O10	1,403(6)	N5	C12	C11	123,1(6)
Cl2	O9	1,412(7)	H12	C12	C11	118,5(6)
Cl2	O7	1,411(8)	N1	C5	C4	122,2(5)
C15	H15A	0,9701(1)	N1	C5	H5	119,0(5)
C15	H15B	0,9701(1)	C4	C5	H5	118,8(5)
C15	C16	1,5966(1)	N8	C14	O2	123,0(4)
C15	O11	1,3141(1)	N8	C14	N7	117,1(4)
C16	H16A	0,9599(1)	O2	C14	N7	119,9(4)
C16	H16B	0,9604(1)	N1	C1	C2	122,0(4)
C16	H16C	0,9596(1)	N1	C1	C6	115,5(4)
O11	H11A	0,8205(1)	C2	C1	C6	122,5(4)
			N5	C8	C13	116,0(4)
			N5	C8	C9	122,7(4)
			C13	C8	C9	121,3(4)
			N6	C13	C8	116,2(4)
			N6	C13	H13	121,9(4)
			C8	C13	H13	121,9(4)
			N2	C6	C1	116,0(4)
			N2	C6	H6	122,1(5)
			C1	C6	H6	122,0(4)
			H10	C10	C11	120,2(8)
			H10	C10	C9	120,2(8)
			C11	C10	C9	119,6(7)



		C12	C11	C10	118,6(7)
		C12	C11	H11	120,7(8)
		C10	C11	H11	120,6(8)
		C8	C9	C10	118,5(6)
		C8	C9	H9	120,7(6)
		C10	C9	H9	120,8(6)
		C2	C3	C4	119,3(6)
		C2	C3	H3A	120,4(6)
		C4	C3	H3A	120,4(6)
		O4	Cl1	O3	111,7(7)
		O4	Cl1	O6	113,0(7)
		O4	Cl1	O5	103,2(8)
		O3	Cl1	O6	115,9(6)
		O3	Cl1	O5	115,9(8)
		O6	Cl1	O5	95,5(7)
		O8	Cl2	O10	109,4(4)
		O8	Cl2	O9	111,8(3)
		O8	Cl2	O7	106,6(4)
		O10	Cl2	O9	108,3(4)
		O10	Cl2	O7	111,6(4)
		O9	Cl2	O7	109,1(4)
		H15A	C15	H15B	108,68
		H15A	C15	C16	110,52
		H15A	C15	O11	110,56
		H15B	C15	C16	110,53
		H15B	C15	O11	110,53
		C16	C15	O11	106,02
		C15	C16	H16A	109,52
		C15	C16	H16B	109,49
		C15	C16	H16C	109,50
		H16A	C16	H16B	109,42
		H16A	C16	H16C	109,44
		H16B	C16	H16C	109,45
		C15	O11	H11A	109,47

### ANEXO III. Informações cristalográficas para o complexo $[\text{Fe}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabela AIII1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura

Código de identificação	p-1
Fórmula empírica	$\text{C}_{14} \text{H}_{18} \text{Cl}_2 \text{Fe} \text{N}_8 \text{O}_{11}$
Massa molar	601,11
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinic
Grupo espacial	P(-1)
Dimensões da célula unitária	$a = 10,0934(3) \text{ Å}$ $\alpha = 110,948(2)^\circ$ , $b = 11,2576(4) \text{ Å}$ $\beta = 109,996(2)^\circ$ , $c = 12,0248(3) \text{ Å}$ $\gamma = 94,507(2)^\circ$ ,
Volume	$1167,29(6) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidade (calculada)	$1,710 \text{ Mg/m}^3$
Coeficiente de absorção	$0,948 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	612
Tamanho do cristal	$0,46 \times 0,12 \times 0,12 \text{ mm}^3$
Faixa de $\theta$ para coleta de dados	2,30 a $25,50^\circ$ ,
Faixas de índices	$-11 \leq h \leq 12$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-14 \leq l \leq 14$
Reflexões coletadas	21405
Independent reflections	4337 [ $R(\text{int}) = 0,0318$ ]
Completeness to $\theta = 25,50^\circ$	99,7 %
Transmissão máx, e mín,	0,8947 and 0,6696
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em $F^2$
Dados / restrições / parâmetros	4337 / 0 / 365
Perfeição do ajuste em $F^2$	1,083
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0378$ , $wR2 = 0,1041$
Índices R (todos os dados)	$R1 = 0,0475$ , $wR2 = 0,1106$
Máxima diferença entre pico e vale	0,435 and $-0,366 \text{ e, Å}^{-3}$

**Tabela AIII2.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para  $C_{14}H_{18}Cl_2FeN_8O_{11}$ .

Fe-N(12)	2,1121(18)	N(12)-Fe-O(1)	73,51(7)
Fe-O(1)	2,1131(18)	N(12)-Fe-N(22)	169,42(8)
Fe-N(22)	2,1155(18)	O(1)-Fe-N(22)	115,31(7)
Fe-O(2)	2,1365(18)	N(12)-Fe-O(2)	112,61(7)
Fe-N(21)	2,197(2)	O(1)-Fe-O(2)	96,18(8)
Fe-N(11)	2,215(2)	N(22)-Fe-O(2)	73,35(7)
Cl(1)-O(13)	1,391(3)	N(12)-Fe-N(21)	99,87(7)
Cl(1)-O(11)	1,402(3)	O(1)-Fe-N(21)	96,32(8)
Cl(1)-O(14)	1,404(3)	N(22)-Fe-N(21)	74,01(8)
Cl(1)-O(12)	1,422(3)	O(2)-Fe-N(21)	147,33(7)
Cl(2)-O(21)	1,415(3)	N(12)-Fe-N(11)	73,83(7)
Cl(2)-O(22)	1,418(3)	O(1)-Fe-N(11)	147,34(7)
Cl(2)-O(24)	1,420(2)	N(22)-Fe-N(11)	97,24(7)
Cl(2)-O(23)	1,423(3)	O(2)-Fe-N(11)	95,70(7)
O(2)-C(4)	1,247(3)	N(21)-Fe-N(11)	89,76(7)
O(1)-C(2)	1,248(3)	O(13)-Cl(1)-O(11)	110,5(2)
N(22)-C(3)	1,272(3)	O(13)-Cl(1)-O(14)	109,2(2)
N(22)-N(23)	1,358(3)	O(11)-Cl(1)-O(14)	110,16(18)
N(11)-C(16)	1,334(3)	O(13)-Cl(1)-O(12)	107,3(2)
N(11)-C(12)	1,353(3)	O(11)-Cl(1)-O(12)	109,29(19)
N(23)-C(4)	1,359(3)	O(14)-Cl(1)-O(12)	110,3(2)
N(23)-H(6)	0,83(3)	O(21)-Cl(2)-O(22)	109,7(2)
N(13)-N(12)	1,351(3)	O(21)-Cl(2)-O(24)	107,72(15)
N(13)-C(2)	1,365(3)	O(22)-Cl(2)-O(24)	110,20(18)
N(13)-H(2)	0,82(3)	O(21)-Cl(2)-O(23)	110,3(2)
N(21)-C(26)	1,332(4)	O(22)-Cl(2)-O(23)	108,10(15)
N(21)-C(22)	1,355(3)	O(24)-Cl(2)-O(23)	110,90(19)
N(12)-C(1)	1,276(3)	C(4)-O(2)-Fe	116,56(16)
N(3)-C(4)	1,329(4)	C(2)-O(1)-Fe	117,46(16)
N(3)-H(8)	0,86(4)	C(3)-N(22)-N(23)	123,7(2)
N(3)-H(7)	0,79(3)	C(3)-N(22)-Fe	120,23(18)
N(2)-C(2)	1,315(4)	N(23)-N(22)-Fe	115,96(15)
N(2)-H(3)	0,79(4)	C(16)-N(11)-C(12)	118,2(2)
N(2)-H(4)	0,86(4)	C(16)-N(11)-Fe	127,83(16)

C(12)-C(13)	1,390(4)	C(12)-N(11)-Fe	113,92(17)
C(12)-C(1)	1,457(4)	N(22)-N(23)-C(4)	114,11(19)
C(22)-C(23)	1,381(4)	N(22)-N(23)-H(6)	119,9(19)
C(22)-C(3)	1,457(4)	C(4)-N(23)-H(6)	125,0(19)
C(13)-C(14)	1,377(4)	N(12)-N(13)-C(2)	114,36(19)
C(13)-H(13)	0,9300	N(12)-N(13)-H(2)	123(2)
C(1)-H(1)	0,91(3)	C(2)-N(13)-H(2)	123(2)
C(23)-C(24)	1,384(5)	C(26)-N(21)-C(22)	118,0(2)
C(23)-H(23)	0,9300	C(26)-N(21)-Fe	127,63(18)
C(16)-C(15)	1,383(4)	C(22)-N(21)-Fe	114,32(17)
C(16)-H(16)	0,9300	C(1)-N(12)-N(13)	123,61(19)
C(15)-C(14)	1,368(4)	C(1)-N(12)-Fe	120,67(17)
C(15)-H(15)	0,9300	N(13)-N(12)-Fe	115,72(14)
C(3)-H(5)	0,91(3)	C(4)-N(3)-H(8)	119(2)
C(26)-C(25)	1,375(4)	C(4)-N(3)-H(7)	116(2)
C(26)-H(26)	0,9300	H(8)-N(3)-H(7)	124(3)
C(14)-H(14)	0,9300	C(2)-N(2)-H(3)	123(2)
C(25)-C(24)	1,376(5)	C(2)-N(2)-H(4)	117(3)
C(25)-H(25)	0,9300	H(3)-N(2)-H(4)	119(4)
C(24)-H(24)	0,9300	N(11)-C(12)-C(13)	121,6(3)
OW-H(9)	1,30(2)	N(11)-C(12)-C(1)	115,7(2)
		C(13)-C(12)-C(1)	122,7(2)
		N(21)-C(22)-C(23)	122,3(3)
		N(21)-C(22)-C(3)	115,5(2)
		C(23)-C(22)-C(3)	122,3(3)
		C(14)-C(13)-C(12)	119,1(3)
		C(14)-C(13)-H(13)	120,5
		C(12)-C(13)-H(13)	120,5
		N(12)-C(1)-C(12)	115,7(2)
		N(12)-C(1)-H(1)	124,0(17)
		C(12)-C(1)-H(1)	120,2(17)
		C(22)-C(23)-C(24)	118,5(3)
		C(22)-C(23)-H(23)	120,8
		C(24)-C(23)-H(23)	120,8
		N(11)-C(16)-C(15)	122,9(3)
		N(11)-C(16)-H(16)	118,5

		C(15)-C(16)-H(16)	118,5
		C(14)-C(15)-C(16)	118,9(3)
		C(14)-C(15)-H(15)	120,6
		C(16)-C(15)-H(15)	120,6
		N(22)-C(3)-C(22)	115,9(2)
		N(22)-C(3)-H(5)	121,9(18)
		C(22)-C(3)-H(5)	122,1(17)
		N(21)-C(26)-C(25)	123,0(3)
		N(21)-C(26)-H(26)	118,5
		C(25)-C(26)-H(26)	118,5
		O(1)-C(2)-N(2)	124,2(3)
		O(1)-C(2)-N(13)	118,8(2)
		N(2)-C(2)-N(13)	116,9(2)
		C(15)-C(14)-C(13)	119,4(3)
		C(15)-C(14)-H(14)	120,3
		C(13)-C(14)-H(14)	120,3
		O(2)-C(4)-N(3)	123,3(3)
		O(2)-C(4)-N(23)	119,9(2)
		N(3)-C(4)-N(23)	116,8(2)
		C(26)-C(25)-C(24)	118,8(3)
		C(26)-C(25)-H(25)	120,6
		C(24)-C(25)-H(25)	120,6
		C(25)-C(24)-C(23)	119,4(3)
		C(25)-C(24)-H(24)	120,3
		C(23)-C(24)-H(24)	120,3

# ANEXO IV. Informações cristalográficas para o complexo $[\text{Ni}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabela AIV1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura

Código de identificação	p-1
Fórmula empírica	$\text{C}_{14} \text{H}_{18} \text{Cl}_2 \text{N}_8 \text{Ni O}_{11}$
Massa molar	603,97
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P(-1)
Dimensões da célula unitária	$a = 10,0410(5) \text{ Å}$ $\alpha = 113,600(6)^\circ$ , $b = 11,2710(4) \text{ Å}$ $\beta = 110,474(7)^\circ$ , $c = 12,1930(6) \text{ Å}$ $\gamma = 93,837(5)^\circ$ ,
Volume	1149,68(9) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculada)	1,745 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	1,150 mm <sup>-1</sup>
F(000)	616
Tamanho do cristal	0,51 x 0,13 x 0,11 mm <sup>3</sup>
Faixa de $\theta$ para coleta de dados	3,30 a 29,88°,
Faixas de índices	-14 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -14 ≤ l ≤ 16
Reflexões coletadas	24851
Independent reflections	6378 [R(int) = 0,0183]
Completeness to $\theta = 29,88^\circ$	96,3 %
Transmissão máx, e mín,	0,8839 and 0,5915
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	6378 / 0 / 357
Perfeição do ajuste em F <sup>2</sup>	1,034
Índices R finais [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0357, wR2 = 0,0915
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0480, wR2 = 0,0995
Máxima diferença entre pico e vale	0,467 e -0,495 e, Å <sup>-3</sup>

**Tabela AIV2.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>11</sub>.

Ni-N(22)	1,9932(14)	N(22)-Ni-N(12)	178,60(6)
Ni-N(12)	1,9977(15)	N(22)-Ni-N(11)	102,02(6)
Ni-N(11)	2,0904(16)	N(12)-Ni-N(11)	78,34(7)
Ni-N(21)	2,1050(16)	N(22)-Ni-N(21)	78,06(6)
Ni-O(2)	2,1310(14)	N(12)-Ni-N(21)	100,57(6)
Ni-O(1)	2,1421(14)	N(11)-Ni-N(21)	95,21(6)
Cl(1)-O(11)	1,380(3)	N(22)-Ni-O(2)	76,29(6)
Cl(1)-O(12)	1,399(2)	N(12)-Ni-O(2)	105,06(6)
Cl(1)-O(13)	1,402(2)	N(11)-Ni-O(2)	92,39(6)
Cl(1)-O(14)	1,416(2)	N(21)-Ni-O(2)	154,25(6)
Cl(2)-O(24)	1,4179(19)	N(22)-Ni-O(1)	103,73(6)
Cl(2)-O(22)	1,421(2)	N(12)-Ni-O(1)	75,99(6)
Cl(2)-O(21)	1,424(2)	N(11)-Ni-O(1)	154,12(6)
Cl(2)-O(23)	1,428(2)	N(21)-Ni-O(1)	92,65(6)
N(22)-C(3)	1,270(2)	O(2)-Ni-O(1)	91,13(6)
N(22)-N(23)	1,352(2)	O(11)-Cl(1)-O(12)	109,3(2)
N(12)-C(1)	1,273(3)	O(11)-Cl(1)-O(13)	111,7(2)
N(12)-N(13)	1,350(2)	O(12)-Cl(1)-O(13)	109,54(17)
O(1)-C(2)	1,247(2)	O(11)-Cl(1)-O(14)	108,2(2)
O(2)-C(4)	1,240(2)	O(12)-Cl(1)-O(14)	109,8(2)
N(21)-C(26)	1,334(3)	O(13)-Cl(1)-O(14)	108,29(18)
N(21)-C(22)	1,358(2)	O(24)-Cl(2)-O(22)	111,19(17)
N(11)-C(16)	1,334(3)	O(24)-Cl(2)-O(21)	107,74(13)
N(11)-C(12)	1,354(2)	O(22)-Cl(2)-O(21)	110,24(19)
N(23)-C(4)	1,373(3)	O(24)-Cl(2)-O(23)	110,42(14)
N(23)-H(6)	0,81(3)	O(22)-Cl(2)-O(23)	108,36(12)
N(13)-C(2)	1,367(3)	O(21)-Cl(2)-O(23)	108,89(19)
N(13)-H(2)	0,83(3)	C(3)-N(22)-N(23)	124,22(15)
C(3)-C(22)	1,463(3)	C(3)-N(22)-Ni	119,47(13)
C(3)-H(5)	0,93(2)	N(23)-N(22)-Ni	116,29(12)
C(12)-C(13)	1,384(3)	C(1)-N(12)-N(13)	124,26(16)
C(12)-C(1)	1,464(3)	C(1)-N(12)-Ni	119,02(14)
C(23)-C(24)	1,382(3)	N(13)-N(12)-Ni	116,63(12)

C(23)-C(22)	1,383(3)	C(2)-O(1)-Ni	112,80(13)
C(23)-H(23)	0,9300	C(4)-O(2)-Ni	113,12(13)
C(26)-C(25)	1,390(3)	C(26)-N(21)-C(22)	118,19(17)
C(26)-H(26)	0,9300	C(26)-N(21)-Ni	129,70(14)
C(2)-N(2)	1,325(3)	C(22)-N(21)-Ni	112,09(12)
C(4)-N(3)	1,320(3)	C(16)-N(11)-C(12)	118,64(18)
N(2)-H(3)	0,84(4)	C(16)-N(11)-Ni	129,10(14)
N(2)-H(4)	0,82(3)	C(12)-N(11)-Ni	112,24(13)
N(3)-H(8)	0,84(3)	N(22)-N(23)-C(4)	114,41(15)
N(3)-H(7)	0,77(3)	N(22)-N(23)-H(6)	121,2(17)
C(16)-C(15)	1,387(3)	C(4)-N(23)-H(6)	124,3(17)
C(16)-H(16)	0,9300	N(12)-N(13)-C(2)	114,48(15)
C(1)-H(1)	0,93(3)	N(12)-N(13)-H(2)	120,6(19)
C(13)-C(14)	1,381(4)	C(2)-N(13)-H(2)	124,9(19)
C(13)-H(13)	0,9300	N(22)-C(3)-C(22)	115,16(16)
C(25)-C(24)	1,370(4)	N(22)-C(3)-H(5)	123,6(14)
C(25)-H(25)	0,9300	C(22)-C(3)-H(5)	121,2(14)
C(24)-H(24)	0,9300	N(11)-C(12)-C(13)	122,1(2)
C(14)-C(15)	1,370(4)	N(11)-C(12)-C(1)	115,47(17)
C(14)-H(14)	0,9300	C(13)-C(12)-C(1)	122,4(2)
C(15)-H(15)	0,9300	C(24)-C(23)-C(22)	118,7(2)
OW-H(10)	1,114(5)	C(24)-C(23)-H(23)	120,6
OW-H(9)	0,959(4)	C(22)-C(23)-H(23)	120,6
		N(21)-C(22)-C(23)	122,11(19)
		N(21)-C(22)-C(3)	115,17(16)
		C(23)-C(22)-C(3)	122,72(18)
		N(21)-C(26)-C(25)	122,5(2)
		N(21)-C(26)-H(26)	118,7
		C(25)-C(26)-H(26)	118,7
		O(1)-C(2)-N(2)	123,9(2)
		O(1)-C(2)-N(13)	119,83(18)
		N(2)-C(2)-N(13)	116,31(19)
		O(2)-C(4)-N(3)	124,9(2)
		O(2)-C(4)-N(23)	119,64(18)
		N(3)-C(4)-N(23)	115,51(19)
		C(2)-N(2)-H(3)	122(2)



		C(2)-N(2)-H(4)	118(2)
		H(3)-N(2)-H(4)	119(3)
		C(4)-N(3)-H(8)	122(2)
		C(4)-N(3)-H(7)	115(2)
		H(8)-N(3)-H(7)	123(3)
		N(11)-C(16)-C(15)	122,0(2)
		N(11)-C(16)-H(16)	119,0
		C(15)-C(16)-H(16)	119,0
		N(12)-C(1)-C(12)	114,87(17)
		N(12)-C(1)-H(1)	123,8(15)
		C(12)-C(1)-H(1)	121,3(15)
		C(14)-C(13)-C(12)	118,4(2)
		C(14)-C(13)-H(13)	120,8
		C(12)-C(13)-H(13)	120,8
		C(24)-C(25)-C(26)	118,9(2)
		C(24)-C(25)-H(25)	120,6
		C(26)-C(25)-H(25)	120,6
		C(25)-C(24)-C(23)	119,6(2)
		C(25)-C(24)-H(24)	120,2
		C(23)-C(24)-H(24)	120,2
		C(15)-C(14)-C(13)	119,8(2)
		C(15)-C(14)-H(14)	120,1
		C(13)-C(14)-H(14)	120,1
		C(14)-C(15)-C(16)	119,1(2)
		C(14)-C(15)-H(15)	120,5
		C(16)-C(15)-H(15)	120,5
		H(10)-OW-H(9)	105,7(3)

# ANEXO V. Informações cristalográficas para o complexo $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabela AV1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura

Código de identificação	p-1
Fórmula empírica	$\text{C}_{14} \text{H}_{18} \text{Cl}_2 \text{Cu N}_8 \text{O}_{11}$
Massa molar	608,80
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P(-1)
Dimensões da célula unitária	$a = 10,00590(10) \text{ Å}$ $\alpha = 113,7600(10)^\circ$ , $b = 11,2873(2) \text{ Å}$ $\beta = 109,9970(10)^\circ$ , $c = 12,2370(2) \text{ Å}$ $\gamma = 93,6520(10)^\circ$ ,
Volume	$1155,56(3) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidade (calculada)	$1,750 \text{ Mg/m}^3$
Coeficiente de absorção	$1,250 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	618
Tamanho do cristal	$0,23 \times 0,09 \times 0,08 \text{ mm}^3$
Faixa de $\theta$ para coleta de dados	3,29 a $25,50^\circ$ ,
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-14 \leq l \leq 14$
Reflexões coletadas	22218
Reflexões independentes	4271 [ $R(\text{int}) = 0,0324$ ]
Integralidade para $\theta = 25,50^\circ$	99,3 %
Transmissão máx, e mín,	0,9066 e 0,7619
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em $F^2$
Dados / restrições / parâmetros	4271 / 0 / 360
Perfeição do ajuste em $F^2$	1,106
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0405$ , $wR2 = 0,1052$
Índices R (todos os dados)	$R1 = 0,0530$ , $wR2 = 0,1110$
Máxima diferença entre pico e vale	0,394 e $-0,582 \text{ e, Å}^{-3}$

**Tabela AV2.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>CuO<sub>11</sub>.

C(1)-N(12)	1,277(4)	N(12)-C(1)-C(12)	116,4(3)
C(1)-C(12)	1,459(4)	N(12)-C(1)-H(1)	122,4(19)
C(1)-H(1)	0,91(3)	C(12)-C(1)-H(1)	121,2(19)
C(2)-O(1)	1,232(3)	O(1)-C(2)-N(2)	125,1(3)
C(2)-N(2)	1,317(4)	O(1)-C(2)-N(13)	119,4(3)
C(2)-N(13)	1,371(4)	N(2)-C(2)-N(13)	115,5(3)
C(3)-N(22)	1,281(4)	N(22)-C(3)-C(22)	116,7(3)
C(3)-C(22)	1,449(4)	N(22)-C(3)-H(5)	124(2)
C(3)-H(5)	0,95(3)	C(22)-C(3)-H(5)	119(2)
C(4)-O(2)	1,229(3)	O(2)-C(4)-N(3)	124,5(3)
C(4)-N(3)	1,324(4)	O(2)-C(4)-N(23)	119,8(3)
C(4)-N(23)	1,374(4)	N(3)-C(4)-N(23)	115,7(3)
C(16)-N(11)	1,332(4)	N(11)-C(16)-C(15)	122,6(3)
C(16)-C(15)	1,381(5)	N(11)-C(16)-H(16)	118,7
C(16)-H(16)	0,9300	C(15)-C(16)-H(16)	118,7
C(15)-C(14)	1,369(5)	C(14)-C(15)-C(16)	118,8(3)
C(15)-H(15)	0,9300	C(14)-C(15)-H(15)	120,6
C(14)-C(13)	1,372(5)	C(16)-C(15)-H(15)	120,6
C(14)-H(14)	0,9300	C(15)-C(14)-C(13)	119,9(3)
C(13)-C(12)	1,381(4)	C(15)-C(14)-H(14)	120,1
C(13)-H(13)	0,9300	C(13)-C(14)-H(14)	120,1
C(12)-N(11)	1,356(3)	C(14)-C(13)-C(12)	118,5(3)
C(22)-N(21)	1,351(4)	C(14)-C(13)-H(13)	120,8
C(22)-C(23)	1,381(4)	C(12)-C(13)-H(13)	120,8
C(23)-C(24)	1,381(5)	N(11)-C(12)-C(13)	122,3(3)
C(23)-H(23)	0,9300	N(11)-C(12)-C(1)	114,7(3)
C(24)-C(25)	1,375(5)	C(13)-C(12)-C(1)	123,1(3)
C(24)-H(24)	0,9300	N(21)-C(22)-C(23)	122,0(3)
C(25)-C(26)	1,371(5)	N(21)-C(22)-C(3)	115,3(2)
C(25)-H(25)	0,9300	C(23)-C(22)-C(3)	122,7(3)
C(26)-N(21)	1,332(4)	C(22)-C(23)-C(24)	118,5(3)
C(26)-H(26)	0,9300	C(22)-C(23)-H(23)	120,7
N(2)-H(3)	0,76(4)	C(24)-C(23)-H(23)	120,7

N(2)-H(4)	0,76(5)	C(25)-C(24)-C(23)	119,4(3)
N(3)-H(8)	0,78(4)	C(25)-C(24)-H(24)	120,3
N(3)-H(7)	0,87(4)	C(23)-C(24)-H(24)	120,3
N(11)-Cu	2,148(2)	C(26)-C(25)-C(24)	119,0(3)
N(12)-N(13)	1,352(3)	C(26)-C(25)-H(25)	120,5
N(12)-Cu	1,961(2)	C(24)-C(25)-H(25)	120,5
N(13)-H(2)	0,75(4)	N(21)-C(26)-C(25)	122,7(3)
N(21)-Cu	2,163(2)	N(21)-C(26)-H(26)	118,7
N(22)-N(23)	1,353(3)	C(25)-C(26)-H(26)	118,7
N(22)-Cu	1,973(2)	C(2)-N(2)-H(3)	123(3)
N(23)-H(6)	0,85(4)	C(2)-N(2)-H(4)	116(4)
O(1)-Cu	2,187(2)	H(3)-N(2)-H(4)	119(5)
O(2)-Cu	2,234(2)	C(4)-N(3)-H(8)	118(3)
O(11)-Cl(1)	1,414(3)	C(4)-N(3)-H(7)	118(3)
O(12)-Cl(1)	1,425(3)	H(8)-N(3)-H(7)	120(4)
O(13)-Cl(1)	1,430(3)	C(16)-N(11)-C(12)	118,0(3)
O(14)-Cl(1)	1,418(3)	C(16)-N(11)-Cu	130,9(2)
O(21)-Cl(2)	1,411(3)	C(12)-N(11)-Cu	111,1(2)
O(22)-Cl(2)	1,396(3)	C(1)-N(12)-N(13)	123,2(2)
O(23)-Cl(2)	1,400(3)	C(1)-N(12)-Cu	119,7(2)
O(24)-Cl(2)	1,381(3)	N(13)-N(12)-Cu	117,06(18)
OW-H(9)	0,949(19)	N(12)-N(13)-C(2)	115,4(2)
OW-H(10)	1,12(2)	N(12)-N(13)-H(2)	120(3)
		C(2)-N(13)-H(2)	125(3)
		C(26)-N(21)-C(22)	118,4(3)
		C(26)-N(21)-Cu	130,7(2)
		C(22)-N(21)-Cu	110,9(2)
		C(3)-N(22)-N(23)	122,7(2)
		C(3)-N(22)-Cu	119,3(2)
		N(23)-N(22)-Cu	117,91(18)
		N(22)-N(23)-C(4)	115,5(2)
		N(22)-N(23)-H(6)	120(2)
		C(4)-N(23)-H(6)	124(2)
		C(2)-O(1)-Cu	111,78(19)
		C(4)-O(2)-Cu	111,3(2)
		H(9)-OW-H(10)	159,9(19)

		O(11)-Cl(1)-O(14)	107,69(17)
		O(11)-Cl(1)-O(12)	111,1(2)
		O(14)-Cl(1)-O(12)	110,3(2)
		O(11)-Cl(1)-O(13)	110,59(19)
		O(14)-Cl(1)-O(13)	109,0(3)
		O(12)-Cl(1)-O(13)	108,11(17)
		O(24)-Cl(2)-O(22)	109,6(3)
		O(24)-Cl(2)-O(23)	111,1(3)
		O(22)-Cl(2)-O(23)	109,5(2)
		O(24)-Cl(2)-O(21)	107,7(3)
		O(22)-Cl(2)-O(21)	110,0(3)
		O(23)-Cl(2)-O(21)	108,8(2)
		N(12)-Cu-N(22)	178,45(9)
		N(12)-Cu-N(11)	78,09(10)
		N(22)-Cu-N(11)	100,72(9)
		N(12)-Cu-N(21)	103,26(9)
		N(22)-Cu-N(21)	77,83(10)
		N(11)-Cu-N(21)	97,04(9)
		N(12)-Cu-O(1)	75,99(9)
		N(22)-Cu-O(1)	105,12(9)
		N(11)-Cu-O(1)	153,83(8)
		N(21)-Cu-O(1)	92,36(9)
		N(12)-Cu-O(2)	103,91(8)
		N(22)-Cu-O(2)	75,08(9)
		N(11)-Cu-O(2)	92,27(9)
		N(21)-Cu-O(2)	152,55(8)
		O(1)-Cu-O(2)	90,45(9)

# ANEXO VI. Informações cristalográficas para o complexo $[\text{Cu}(\text{HSCpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ .

Tabela AVI1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura

Código de identificação	ESLRS
Fórmula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_{10}$
Grupo espacial	P 21/c
Dimensões da célula unitária	$a = 11,2606(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,1891(6) \text{ \AA}$ $\beta = 109,2270(10)^\circ$ $c = 12,4240(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2270,65 \text{ \AA}^3$

Tabela AVI2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_{10}$ .

C10	H10	0.930(3)	H10	C10	C11	120.0(4)
C10	C11	1.372(6)	H10	C10	C9	120.0(4)
C10	C9	1.366(6)	C11	C10	C9	120.0(4)
C8	H8	0.930(3)	H8	C8	C9	119.2(3)
C8	C9	1.393(4)	H8	C8	N5	119.3(3)
C8	N5	1.339(4)	C9	C8	N5	121.6(3)
N6	H6	0.860(2)	H6	N6	C14	123.4(2)
N6	C14	1.367(3)	H6	N6	N7	123.4(2)
N6	N7	1.346(3)	C14	N6	N7	113.2(2)
C12	C11	1.386(4)	C11	C12	N5	121.7(3)
C12	N5	1.352(3)	C11	C12	C13	124.2(3)
C12	C13	1.464(4)	N5	C12	C13	114.1(2)
C11	H11	0.930(3)	C10	C11	C12	118.8(3)
C9	H9	0.930(4)	C10	C11	H11	120.7(4)
C1	H1	0.930(3)	C12	C11	H11	120.5(3)
C1	C2	1.382(6)	C10	C9	C8	119.1(3)
C1	N1	1.330(4)	C10	C9	H9	120.4(4)
C3	H3	0.931(4)	C8	C9	H9	120.5(4)
C3	C2	1.364(5)	H1	C1	C2	118.9(3)
C3	C4	1.377(5)	H1	C1	N1	118.9(3)
C2	H2	0.930(4)	C2	C1	N1	122.3(3)
N8	C14	1.306(5)	H3	C3	C2	120.2(4)
N8	H8B	0.72(5)	H3	C3	C4	120.1(3)

N8	H8A	0.85(4)	C2	C3	C4	119.7(3)
C14	O10	1.257(3)	C1	C2	C3	119.1(3)
C5	C4	1.387(4)	C1	C2	H2	120.4(3)
C5	N1	1.361(3)	C3	C2	H2	120.5(4)
C5	C6	1.448(4)	C14	N8	H8B	124(3)
C4	H4	0.930(3)	C14	N8	H8A	123(3)
N3	H3A	0.860(2)	H8B	N8	H8A	110(4)
N3	C7	1.374(4)	N6	C14	N8	117.8(3)
N3	N2	1.354(3)	N6	C14	O10	119.3(2)
C7	N4	1.321(4)	N8	C14	O10	122.8(3)
C7	O9	1.236(3)	C4	C5	N1	121.0(2)
N5	Cu	2.022(2)	C4	C5	C6	122.3(2)
C13	H13	0.931(2)	N1	C5	C6	116.7(2)
C13	N7	1.272(3)	C3	C4	C5	119.0(3)
N7	Cu	1.937(2)	C3	C4	H4	120.4(3)
N1	Cu	1.999(2)	C5	C4	H4	120.5(3)
N2	C6	1.288(3)	H3A	N3	C7	120.7(2)
N2	Cu	2.285(2)	H3A	N3	N2	120.6(2)
N4	H4A	0.82(4)	C7	N3	N2	118.8(2)
N4	H4B	0.77(4)	N3	C7	N4	114.9(2)
C6	H6	0.930(3)	N3	C7	O9	120.6(2)
O10	Cu	1.997(2)	N4	C7	O9	124.4(3)
O4	Cl1	1.405(4)	C8	N5	C12	118.9(2)
O1	Cl1	1.418(3)	C8	N5	Cu	128.2(2)
O2	Cl1	1.416(4)	C12	N5	Cu	112.8(2)
O3	Cl1	1.415(3)	C12	C13	H13	122.9(2)
O6	Cl2	1.430(3)	C12	C13	N7	114.2(2)
O5	Cl2	1.416(3)	H13	C13	N7	122.9(3)
O8	Cl2	1.427(3)	N6	N7	C13	126.3(2)
O7	Cl2	1.427(3)	N6	N7	Cu	114.7(2)
C10	H10	0.930(3)	C13	N7	Cu	119.0(2)
C10	C11	1.372(6)	C1	N1	C5	118.9(2)
C10	C9	1.366(6)	C1	N1	Cu	123.1(2)
C8	H8	0.930(3)	C5	N1	Cu	117.7(2)
C8	C9	1.393(4)	N3	N2	C6	118.6(2)
C8	N5	1.339(4)	N3	N2	Cu	130.6(2)

N6	H6	0.860(2)	C6	N2	Cu	110.3(2)
N6	C14	1.367(3)	C7	N4	H4A	126(2)
N6	N7	1.346(3)	C7	N4	H4B	117(3)
C12	C11	1.386(4)	H4A	N4	H4B	117(4)
C12	N5	1.352(3)	C5	C6	N2	117.8(2)
C12	C13	1.464(4)	C5	C6	H6	121.1(2)
C11	H11	0.930(3)	N2	C6	H6	121.1(3)
C9	H9	0.930(4)	C14	O10	Cu	112.9(2)
C1	H1	0.930(3)	N5	Cu	N7	79.81(9)
C1	C2	1.382(6)	N5	Cu	N1	98.37(9)
C1	N1	1.330(4)	N5	Cu	N2	94.53(8)
C3	H3	0.931(4)	N5	Cu	O10	158.85(8)
C3	C2	1.364(5)	N7	Cu	N1	156.33(9)
C3	C4	1.377(5)	N7	Cu	N2	127.10(8)
C2	H2	0.930(4)	N7	Cu	O10	79.61(8)
N8	C14	1.306(5)	N1	Cu	N2	76.52(8)
N8	H8B	0.72(5)	N1	Cu	O10	98.50(8)
N8	H8A	0.85(4)	N2	Cu	O10	101.74(7)
C14	O10	1.257(3)	O4	Cl1	O1	109.6(2)
C5	C4	1.387(4)	O4	Cl1	O2	111.8(2)
C5	N1	1.361(3)	O4	Cl1	O3	110.9(2)
C5	C6	1.448(4)	O1	Cl1	O2	106.9(2)
C4	H4	0.930(3)	O1	Cl1	O3	106.3(2)
N3	H3A	0.860(2)	O2	Cl1	O3	111.1(2)
N3	C7	1.374(4)	O6	Cl2	O5	110.8(2)
N3	N2	1.354(3)	O6	Cl2	O8	109.4(1)
C7	N4	1.321(4)	O6	Cl2	O7	109.1(2)
C7	O9	1.236(3)	O5	Cl2	O8	109.3(2)
N5	Cu	2.022(2)	O5	Cl2	O7	107.7(2)
C13	H13	0.931(2)	O8	Cl2	O7	110.4(2)



**ANEXO VII. Informações cristalográficas para o complexo  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HSCpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$ .**
**Tabela AVII1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura**

Código de identificação	c2c
Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub>
Grupo espacial	C 2/c
Dimensões da célula unitária	$a = 19,8176(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9,08070(10) \text{ \AA}$ $\beta = 117.1550(10)^\circ$ $c = 14,7718(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2365,29 $\text{\AA}^3$

**Tabela AVII2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C<sub>14</sub> H<sub>20</sub> Cu<sub>2</sub> N<sub>8</sub> O<sub>12</sub> S<sub>2</sub>.**

C1	C12	1,463(3)	C12	C1	N1	113,5(2)
C1	N1	1,277(2)	C12	C1	H1	122(2)
C1	H1	0,92(3)	N1	C1	H1	124(2)
C2	N2	1,378(2)	N2	C2	N3	117,2(2)
C2	N3	1,317(3)	N2	C2	O1	119,4(2)
C2	O1	1,254(2)	N3	C2	O1	123,4(2)
C12	C13	1,385(2)	C1	C12	C13	123,3(2)
C12	N11	1,360(2)	C1	C12	N11	115,1(2)
C13	H13	0,930(2)	C13	C12	N11	121,6(2)
C13	C14	1,387(3)	C12	C13	H13	120,8(2)
C14	H14	0,930(2)	C12	C13	C14	118,3(2)
C14	C15	1,372(3)	H13	C13	C14	120,9(2)
C15	H15	0,930(2)	C13	C14	H14	120,0(2)
C15	C16	1,391(3)	C13	C14	C15	120,1(2)
C16	H16	0,930(2)	H14	C14	C15	119,9(2)
C16	N11	1,333(2)	C14	C15	H15	120,7(2)
N1	N2	1,350(2)	C14	C15	C16	118,8(2)
N1	Cu	1,932(1)	H15	C15	C16	120,6(2)
N2	H2	0,73(3)	C15	C16	H16	119,0(2)
N3	H3	0,80(3)	C15	C16	N11	121,9(2)
N3	H4	0,79(3)	H16	C16	N11	119,0(2)
N11	Cu	2,008(1)	C1	N1	N2	126,5(2)
O1	Cu	1,994(1)	C1	N1	Cu	118,8(1)

O2	S	1,445(2)	N2	N1	Cu	114,6(1)
O3	S	1,455(1)	C2	N2	N1	112,9(2)
O4	S	1,461(1)	C2	N2	H2	123(2)
O5	S	1,511(2)	N1	N2	H2	124(2)
O5	Cu	1,914(1)	C2	N3	H3	120(2)
O5	Cu	2,259(2)	C2	N3	H4	117(2)
Cu	O5	2,259(2)	H3	N3	H4	123(3)
C1	C12	1,463(3)	C12	N11	C16	119,2(2)
C1	N1	1,277(2)	C12	N11	Cu	111,8(1)
C1	H1	0,92(3)	C16	N11	Cu	128,9(1)
C2	N2	1,378(2)	C2	O1	Cu	112,7(1)
C2	N3	1,317(3)	S	O5	Cu	125,18(9)
C2	O1	1,254(2)	S	O5	Cu	133,26(9)
C12	C13	1,385(2)	Cu	O5	Cu	101,56(6)
C12	N11	1,360(2)	O2	S	O3	113,3(1)
C13	H13	0,930(2)	O2	S	O4	112,1(1)
C13	C14	1,387(3)	O2	S	O5	106,8(1)
C14	H14	0,930(2)	O3	S	O4	109,62(9)
C14	C15	1,372(3)	O3	S	O5	107,37(9)
C15	H15	0,930(2)	O4	S	O5	107,37(9)
C15	C16	1,391(3)	N1	Cu	N11	80,56(7)
C16	H16	0,930(2)	N1	Cu	O1	79,96(6)
C16	N11	1,333(2)	N1	Cu	O5	178,81(7)
N1	N2	1,350(2)	N1	Cu	O5	101,40(6)
N1	Cu	1,932(1)	N11	Cu	O1	159,36(6)
N2	H2	0,73(3)	N11	Cu	O5	100,63(6)
N3	H3	0,80(3)	N11	Cu	O5	96,77(6)
N3	H4	0,79(3)	O1	Cu	O5	98,87(6)
N11	Cu	2,008(1)	O1	Cu	O5	93,68(6)
O1	Cu	1,994(1)	O5	Cu	O5	78,44(6)
O2	S	1,445(2)	C12	C1	N1	113,5(2)
O3	S	1,455(1)	C12	C1	H1	122(2)
O4	S	1,461(1)	N1	C1	H1	124(2)
O5	S	1,511(2)	N2	C2	N3	117,2(2)
O5	Cu	1,914(1)	N2	C2	O1	119,4(2)
OW2	H5	0,77(4)	N3	C2	O1	123,4(2)

OW2	H6	0,73(4)	C1	C12	C13	123,3(2)
			C1	C12	N11	115,1(2)
			C13	C12	N11	121,6(2)
			C12	C13	H13	120,8(2)
			C12	C13	C14	118,3(2)
			H13	C13	C14	120,9(2)
			C13	C14	H14	120,0(2)
			C13	C14	C15	120,1(2)
			H14	C14	C15	119,9(2)
			C14	C15	H15	120,7(2)
			C14	C15	C16	118,8(2)
			H15	C15	C16	120,6(2)
			C15	C16	H16	119,0(2)
			C15	C16	N11	121,9(2)
			H16	C16	N11	119,0(2)
			C1	N1	N2	126,5(2)
			C1	N1	Cu	118,8(1)
			N2	N1	Cu	114,6(1)
			C2	N2	N1	112,9(2)
			C2	N2	H2	123(2)
			N1	N2	H2	124(2)
			C2	N3	H3	120(2)
			C2	N3	H4	117(2)
			H3	N3	H4	123(3)
			C12	N11	C16	119,2(2)
			C12	N11	Cu	111,8(1)
			C16	N11	Cu	128,9(1)
			C2	O1	Cu	112,7(1)
			Cu	O5	S	133,26(9)
			Cu	O5	Cu	101,56(6)
			S	O5	Cu	125,18(9)
			O2	S	O3	113,3(1)
			O2	S	O4	112,1(1)
			O2	S	O5	106,8(1)
			O3	S	O4	109,62(9)
			O3	S	O5	107,37(9)

		O4	S	O5	107,37(9)
		O5	Cu	N1	101,40(6)
		O5	Cu	N11	96,77(6)
		O5	Cu	O1	93,68(6)
		O5	Cu	O5	78,44(6)
		N1	Cu	N11	80,56(7)
		N1	Cu	O1	79,96(6)
		N1	Cu	O5	178,81(7)
		N11	Cu	O1	159,36(6)
		N11	Cu	O5	100,63(6)
		O1	Cu	O5	98,87(6)
		H5	OW2	H6	105(4)

**ANEXO VIII. Informações cristalográficas para o complexo  $[\{Cu^{II}(HSCpy)(H_2O)(\mu-SO_4)\}_\infty]$ .**

Tabela AVIII1. **Dados cristalográficos e refinamento de estrutura**

Código de identificação	p-1
Fórmula empírica	C7 H14 Cu N4 O8 S
Massa molar	377,82
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P(-1)
Dimensões da célula unitária	a = 6,90240(10) Å $\alpha = 69,6590(10)^\circ$ , b = 9,14510(10) Å $\beta = 76,9830(10)^\circ$ , c = 11,4957(2) Å $\gamma = 80,0880(10)^\circ$ ,
Volume	659,404(17) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculada)	1,903 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	1,862 mm <sup>-1</sup>
F(000)	386
Tamanho do cristal	0,43 x 0,16 x 0,10 mm <sup>3</sup>
Faixa de $\theta$ para coleta de dados	1,92 to 28,36°,
Faixas de índices	-9<= $h$ <=9, -12<= $k$ <=12, -15<= $l$ <=15
Reflexões coletadas	11979
Reflexões independentes	3291 [R(int) = 0,0178]
Integralidade para $\theta = 28,36^\circ$	99,9 %
Transmissão máx, e mín,	0,8386 e 0,5029
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	3291 / 0 / 230
Perfeição do ajuste em F <sup>2</sup>	1,120
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0292, wR2 = 0,0836
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0319, wR2 = 0,0900
Máxima diferença entre pico e vale	0,869 e -0,518 e, Å <sup>-3</sup>

**Tabela AVIII2.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para C<sub>7</sub> H<sub>14</sub> Cu N<sub>4</sub> O<sub>8</sub> S.

C(1)-N(12)	1,273(3)	N(12)-C(1)-C(12)	113,76(19)
C(1)-C(12)	1,469(3)	N(12)-C(1)-H(1)	122,9(18)
C(1)-H(1)	0,98(3)	C(12)-C(1)-H(1)	123,3(18)
C(2)-O(1)	1,255(3)	O(1)-C(2)-N(14)	123,6(2)
C(2)-N(14)	1,322(3)	O(1)-C(2)-N(13)	120,02(19)
C(2)-N(13)	1,366(3)	N(14)-C(2)-N(13)	116,4(2)
C(12)-N(11)	1,350(3)	N(11)-C(12)-C(13)	122,8(2)
C(12)-C(13)	1,381(3)	N(11)-C(12)-C(1)	114,82(19)
C(13)-C(14)	1,394(4)	C(13)-C(12)-C(1)	122,4(2)
C(13)-H(13)	0,98(3)	C(12)-C(13)-C(14)	118,1(2)
C(14)-C(15)	1,361(4)	C(12)-C(13)-H(13)	117,7(19)
C(14)-H(14)	0,87(4)	C(14)-C(13)-H(13)	124,1(19)
C(15)-C(16)	1,392(4)	C(15)-C(14)-C(13)	119,2(2)
C(15)-H(15)	0,99(4)	C(15)-C(14)-H(14)	114(3)
C(16)-N(11)	1,338(3)	C(13)-C(14)-H(14)	126(3)
C(16)-H(16)	0,94(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120,0(2)
N(11)-Cu	2,0330(18)	C(14)-C(15)-H(15)	126(2)
N(12)-N(13)	1,347(2)	C(16)-C(15)-H(15)	114(2)
N(12)-Cu	1,9423(17)	N(11)-C(16)-C(15)	121,4(2)
N(13)-H(2)	0,69(3)	N(11)-C(16)-H(16)	121,8(17)
N(14)-H(3)	0,73(3)	C(15)-C(16)-H(16)	116,2(17)
N(14)-H(4)	0,78(3)	C(16)-N(11)-C(12)	118,54(19)
O(1)-Cu	2,0277(15)	C(16)-N(11)-Cu	129,08(16)
O(2)-Cu	1,9284(16)	C(12)-N(11)-Cu	112,35(14)
O(2)-H(5)	0,77(5)	C(1)-N(12)-N(13)	125,53(19)
O(2)-H(6)	0,67(4)	C(1)-N(12)-Cu	119,20(15)
O(11)-S	1,4762(17)	N(13)-N(12)-Cu	115,27(14)
O(11)-Cu	2,3276(16)	N(12)-N(13)-C(2)	113,13(17)
O(12)-S	1,4755(16)	N(12)-N(13)-H(2)	122(2)
O(13)-S	1,4715(16)	C(2)-N(13)-H(2)	124(2)
O(14)-S	1,4752(17)	C(2)-N(14)-H(3)	113(2)
OW1-H(7)	0,936(6)	C(2)-N(14)-H(4)	113(2)
OW1-H(8)	0,792(4)	H(3)-N(14)-H(4)	132(3)

OW2-H(10)	0,799(4)	C(2)-O(1)-Cu	112,28(13)
OW2-H(9)	0,939(5)	Cu-O(2)-H(5)	103(3)
		Cu-O(2)-H(6)	127(3)
		H(5)-O(2)-H(6)	119(4)
		S-O(11)-Cu	132,74(10)
		H(7)-OW1-H(8)	101,9(5)
		H(10)-OW2-H(9)	106,4(5)
		O(13)-S-O(14)	109,34(11)
		O(13)-S-O(12)	110,17(10)
		O(14)-S-O(12)	109,81(10)
		O(13)-S-O(11)	109,24(10)
		O(14)-S-O(11)	108,59(10)
		O(12)-S-O(11)	109,66(10)
		O(2)-Cu-N(12)	172,61(8)
		O(2)-Cu-O(1)	94,64(7)
		N(12)-Cu-O(1)	79,06(7)
		O(2)-Cu-N(11)	106,04(8)
		N(12)-Cu-N(11)	79,76(7)
		O(1)-Cu-N(11)	157,99(7)
		O(2)-Cu-O(11)	88,83(7)
		N(12)-Cu-O(11)	95,68(7)
		O(1)-Cu-O(11)	96,61(6)
		N(11)-Cu-O(11)	91,37(7)

## ANEXO IX. Produção científica

1. **Artigo** publicado: Synthesis and Crystal Structures of Bis(1-((E)-2-pyridinylmethylidene)-semicarbazone)iron(II) and -copper(II) Diperchlorate Monohydrates (Ellery R, Garbelini, Manfredo Hörner, Mariana Boneberger Behm, David J, Evans, e Fábio S, Nunes. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie: Z, Anorg, Allg, Chem*, 634, p1801-1806, **2008**).
2. **Artigo** publicado: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Bis(1-(E)-2-formylpyridine semicarbazone)nickel(II) Diperchlorate Monohydrate (Ellery R, Garbelini, Manfredo Hörner, Vinícius F, Giglio, Aline H, da Silva, Andersson Barison, e Fábio S, Nunes. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie: Z, Anorg, Allg, Chem*, 635, p1236-1241, **2009**).
3. **Artigo** publicado: “*Preparation, Crystallography and Spectroscopic Properties of the Polymeric {(1-(E)-2-pyridinylmethylidene)semicarbazone}(aquo)copper(II)} Sulphate Dihydrate Complex, An Example of Dynamic Jahn-Teller Effect*” (Ellery R, Garbelini, Ronny Rocha Ribeiro, Manfredo Hörner, Aline Locatelli e Fábio S, Nunes. *Spectrochimica Acta Part A*, 78, p1337–1341, **2011**).
4. **Artigo** publicado: “*Synthesis, characterization and chemical properties of 1-((E)-2-pyridinylmethylidene)semicarbazone manganese(II) and iron(II) complexes,*” (Ellery R, Garbelini, Maria da Graça M, B, Martin, Davi Fernando Back, David John Evans, Marcelo Müller-Santos, Ronny Rocha Ribeiro, Ernesto Schulz Lang e Fábio Souza Nunes). *Journal of Molecular Structure*, 1008, p35–41, **2012**).